

**Über die
chemischen Ursachen
des unterschiedlichen Weißgrades
der Kaoline**

Christian H. Möbius

1975

**ÜBER DIE CHEMISCHEN URSACHEN DES
UNTERSCHIEDLICHEN WEISSGRADES DER KAOLINE**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551907_0038

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs für Chemie und Pharmazie
der Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von
Christian H. Möbius
aus Berlin

1975



Dem Fachbereich zur Beurteilung vorgelegt am 2. Mai 1975

Berichterstatter: **Herr Professor Dr. U. Hofmann**
Herr Professor Dr. A. Weiß
Herr Professor Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 5. August 1975

Herrn Professor Dr. U. Hofmann möchte ich für die Anregung zur Bearbeitung des Themas und für die freundliche Unterstützung bei der Einarbeitung in die Chemie der Tonminerale danken. Ihm und den Mitarbeitern seines Arbeitskreises habe ich besonders zu danken für die Unterstützung bei der Durchführung der röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Arbeiten.

Herrn Professor Dr. A. Weiß danke ich besonders für das weiterführende Interesse an der Arbeit und für einige wertvolle Hinweise.

Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle meines verstorbenen akademischen Lehrers Professor Dr. H. L. Schläfer ehrend zu gedenken. Er hat meine wissenschaftliche Denk- und Arbeitsweise wesentlich geprägt.

Der Firma Erbslöh & Co., Geisenheimer Kaolinwerke, in Geisenheim und ihrem persönlich haftenden Gesellschafter Herrn Dipl. - Berging. Gerd Erbslöh danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung des größten Teils der experimentellen Arbeit in dem Geisenheimer Zentrallaboratorium der Firma.

INHALT

	Seite
1. Allgemeine Einführung in die Thematik	1
1.1. Das Thema aus technologischer Sicht	1
1.2. Kaolinit als Tonmineral	2
1.3. Behandlung des Problems in der vorliegenden Literatur	4
2. Untersuchungsmethoden	9
2.1. Remissionsmessungen	9
2.1.1. Theoretische Grundlagen	9
2.1.2. Weißgrad und Gelbwert	11
2.1.3. Farbart und Helligkeit	13
2.2. Chemische Analyse der Kaoline	16
2.2.1. Aufschlüsse	16
2.2.1.1. Sodaaufschluß	16
2.2.1.2. Flußsäure-Aufschluß	16
2.2.2. Bestimmung des SiO_2 - und Al_2O_3 - Gehaltes	17
2.2.2.1. SiO_2	17
2.2.2.2. Al_2O_3	18
2.2.3. Bestimmung des Fe_2O_3 - und TiO_2 - Gehaltes	18
2.2.3.1. Fe_2O_3	18
2.2.3.2. TiO_2	19
2.2.4. Bestimmung von CaO , MgO , Na_2O und K_2O	19
2.2.4.1. CaO und MgO	19
2.2.4.2. Na_2O und K_2O	20
2.2.5. Bestimmung des Glühverlustes	20
2.2.6. Bestimmung von Spurenelementen	21
2.2.6.1. Mangan	21
2.2.6.2. Kupfer	21
2.2.6.3. Chrom	21
2.2.6.4. Blei	22
2.2.7. Bestimmung des freien Eisens und freien Titans	23

	Seite
2.2.7.1.	freies Eisen 23
2.2.7.2.	freies Titan 24
2.2.8.	Bestimmung des Kationenaustauschvermögens 25
2.2.9.	Berechnung des Mineralgehaltes 26
2.3.	Röntgen- und Elektronenmikroskopische Untersuchungen 26
2.4.	Korngröße und spezifische Oberfläche 27
2.5.	Anwendung der Ligandenfeldtheorie 29
3.	Untersuchung der Kaolinproben 30
3.1.	Allgemeine Angaben über die Proben 32
3.2.	Analysenergebnisse 32
3.3.	Farbort - Diagramme 35
3.4.	Elektronenmikroskopische Aufnahmen 73
4.	Spezielle Untersuchungen 80
4.1.	Fraktionierung einer Rohkaolinprobe vom Rio Jari 103
4.2.	Untersuchungen an den Grobfractionen des Jari-Kaolins 103
4.3.	Remissionsspektren von Kaolinen 110
4.4.	Veränderung der Remissionswerte durch Farbstoffe 113
4.5.	Bleichversuche 115
4.6.	Behandlung von Kaolinproben mit halbkonzentrierter HCl 122
4.7.	Untersuchungen an ungarischen Kaolinen 132
4.8.	Remissionswerte gestrichener Papiere 135
4.9.	Weißgrad - Vergleichsmessungen 140
4.10.	Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde 144
4.11.	Kristallinität der Kaoline 145
4.12.	Aufnahmen mit dem Raster-Elektronenmikroskop 150
4.13.	Rheologie der Kaolinsuspensionen 153
4.14.	Zeta-Potential von 2 Kaolinen 156
4.15.	Spezifische Oberfläche einiger Kaoline 161
4.16.	Korngrößenverteilung unterhalb von 2 μ 164
5.	Auswertung und Diskussion der Ergebnisse 165

	Seite
5.1. Zusammenhang zwischen Fe_2O_3 - Gehalt und Remissionswerten	166
5.2. Zusammenhang zwischen TiO_2 - Gehalt und Remissionswerten	170
5.3. Zusammenhang zwischen Gehalt an freiem Eisen und Remissionswerten	172
5.3.1. Kaoline mit weniger als 0,5 % TiO_2	175
5.3.2. Kaoline mit mehr als 0,5 % TiO_2	178
5.3.3. Das Verhältnis der in 5.3.1. und 5.3.2. gekennzeichneten Gruppen zueinander	183
5.4. Einfluß von Korngrößenverteilung, Struktur und mineralogischer Zusammensetzung auf die hier besprochenen Zusammenhänge	184
5.5. Das Verhältnis der freien zu den gittergebundenen Bestandteilen	187
5.6. Einfluß der Kristallinität auf den Gehalt an gittergebundenem Eisen	189
6. Zusammenfassung	190
Literaturverzeichnis	192

1. Allgemeine Einführung in die Thematik

Das Thema dieser Arbeit kann aus zwei recht unterschiedlichen Blickrichtungen gesehen werden: Man kann es rein wissenschaftlich betrachten, man kann es aber auch vorwiegend als technologisches Problem ansehen. Der jeweilige Standpunkt beeinflusst auch die Arbeitsweise, die Auswahl der zu untersuchenden Proben und die Zielsetzung.

Der Verfasser wählte den technologischen Standpunkt, was bei der kritischen Betrachtung der Arbeit berücksichtigt werden sollte.

1.1. Das Thema aus technologischer Sicht

Kaoline werden außer in ihrer klassischen Anwendung in der Keramik heute überwiegend als Füllstoffe und Weißpigmente eingesetzt.

Für die Keramik ist der Weißgrad der Kaoline nicht von primärer Bedeutung. Sofern ein weißer Scherben gewünscht wird, ist hierfür die Brennfarbe des Kaolins entscheidend, da keramisches Material stets gebrannt wird. Die Brennfarbe steht nicht immer in Korrelation zum Weißgrad des ungebrannten Kaolins. So können durch organische Verunreinigungen gefärbte Kaoline weiß brennen, andererseits können weiße Kaoline durch Veränderung vorhandener Eisen- und Titan-Bestandteile gelb oder grau brennen.

Als Füllstoff wird Kaolin überwiegend bei der Erzeugung von Papier (1,2) und in Gummi- und Kunststoff-Produkten eingesetzt. Sofern weiße Papiere erzeugt werden sollen, ist es selbstverständlich, daß der zum Füllen verwendete Kaolin möglichst weiß sein muß, zumal in einigen Papieren 20 % und mehr Kaolin enthalten sind. Bei der Erzeugung von Gummi- und Kunststoff-Produkten hat die Weiße des zum Füllen verwendeten Kaolins meist keine vorrangige Bedeutung. Jedoch wird in diesem Bereich bei hellen Produkten Kaolin manchmal als Weißpigment eingesetzt. Dabei ist selbstverständlich der Weißgrad ein entscheidendes Qualitätsmerkmal. Ebenso ist es beim Einsatz in der Lack- und Farbenindustrie (z.B. in Dispersionsfarben). Die größten Mengen der als Weißpigment verwendeten Kaoline finden jedoch Einsatz beim Streichen von Papier. Gestrichene Papiere werden als hochwertige Druckträger eingesetzt. Der aus Pigment (überwiegend Kaolin) und Bindemitteln bestehende Oberflächenstrich wird aufgebracht, um hochweiße, besonders glatte und glänzende Papiere zu erhalten. Da der Oberflächenstrich zu 80 bis 90 % aus Pigment besteht, ist selbstverständlich die Weiße des Pigments auch entscheidend für die Qualität des Papiers (3). Leider entsprechen die in der Natur vorkommenden Kaoline oft nicht diesen Anforderungen. Zahlreiche Verfahren wurden entwickelt,

um den Weißgrad von Kaolinen zu verbessern. Diese Verfahren sind nicht bei allen Kaolinen gleich wirksam. Der Grund dafür ist offensichtlich, daß die chemischen Ursachen für den mangelhaften Weißgrad verschieden sind.

Wenn es möglich wäre, durch eine Untersuchung über die chemischen Ursachen des unterschiedlichen Weißgrads der Kaoline Vorhersagen zu machen, mit welcher Methode und in welchem Maße sich die Ursache für den mangelhaften Weißgrad eines speziellen Kaolins beseitigen ließe, so wäre damit für die Praxis viel gewonnen.

Es wäre weiterhin denkbar, daß auf Grund einer solchen Untersuchung ganz gezielt neue chemische Methoden zur Verbesserung des Weißgrades von Kaolin entwickelt werden.

1.2. Kaolinit als Tonmineral

„Kaolin“ soll hier als technischer Begriff verstanden werden und Produkte zur Verwendung in den vorstehend beschriebenen Einsatzbereichen bezeichnen, welche überwiegend aus dem Tonmineral Kaolinit bestehen. Geologisch-mineralogisch werden mit dem Begriff Kaolin meist Verwitterungsprodukte in primärer Lagerstätte mit dem Hauptmineral Kaolinit verstanden. Die Produkte in sekundären Lagerstätten (sedimentär) werden demgegenüber meist als Tone bezeichnet.

Der Begriff „Tonminerale“ hat im Laufe der Zeit Wandlungen durchgemacht. Eine der ältesten Definitionen verstand darunter alle Minerale, die in Tönen vorkommen (z.B. 4). Obwohl diese Definition längst überholt sein sollte, findet sie auch heute immer wieder Anhänger. In der allgemeingültigen Fachliteratur werden dagegen unter „Tonmineralen“ stets diejenigen Minerale verstanden, die auch für sich allein Träger der spezifischen Eigenschaften von Tönen sind (z.B. 5). Die übrigen in Tönen vorkommenden Minerale wie Quarz, Glimmer, Cristobalit, Calcit, Dolomit, die Feldspäte und Metalloxide werden dagegen als Begleitminerale bezeichnet (6).

Eine grundlegende Einteilung der Tone nach ihren Hauptmineralen, auf der auch die heutige Nomenklatur aufbaut, gaben K. ENDELL, U. HOFMANN und D. WILM in ihrer Arbeit „Über die Natur der keramischen Tone“ bereits im Jahre 1933 (7).

Heute ist man in der Lage, die Tonminerale nach ihrer röntgenographisch ermittelten Gitterstruktur (6) einzuteilen. Alle Tonminerale sind Hydro-silikate. Tetraedrisch (hauptsächlich Silicium) und oktaedrisch (meist Aluminium oder Magnesium) koordinierte Kationen bilden Schichten oder Ketten.

Hier soll nur auf die Schichtsilikate eingegangen werden. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit sollen die wichtigsten Hauptgruppen mit ihrer strukturellen Charakterisierung genannt werden.

Die Unterschiede ergeben sich aus der Anordnung der zwei grundlegenden Strukturelemente: der Tetraeder- und der Oktaeder-Schicht. Die erste besteht aus SiO_4 -Tetraedern, die in einer Ebene an jeweils drei Ecken miteinander verknüpft sind. Die Spitze aller Tetraeder weist in dieselbe Richtung. Sie kann durch Al oder Fe (III) substituiert sein. Die Oktaeder-Schicht kann Brucit- oder Gibbsite-Struktur aufweisen. Im ersten Fall sind drei Oktaeder in einer halben Elementarzelle enthalten, weshalb man die entsprechenden Tonminerale als trioktaedrisch bezeichnet. Die Gibbsite-Struktur hat nur zwei Oktaeder in der gleichen Einheit (dioktaedrisch). Das Zentralatom der Oktaeder kann außer Al auch Mg, Fe (III) oder Fe (II) sein.

Tetraeder- und Oktaeder-Schicht werden bei den Schichtsilikaten zu den sogenannten Elementarschichten verknüpft. Diese bestehen bei den Zweischichtsilikaten aus einer Tetraeder- und einer Oktaeder-Schicht. Bei den Dreischichtsilikaten enthalten sie eine Oktaeder-Schicht zwischen zwei Tetraeder-Schichten. Außerdem gibt es noch die Wechselschicht-Minerale mit unregelmäßiger Schichtfolge.

Die Zweischichtsilikate werden unterteilt in die dioktaedrische Kaolinit-Gruppe und die trioktaedrische Serpentin-Gruppe.

Zur Kaolinit-Gruppe gehören außer dem Hauptmineral Kaolinit noch Dickit, Nakrit und Halloysit (sowie Metahalloysit) als die wesentlichen. Früher unterschied man noch das Mineral Anauxit (8). In letzter Zeit wurde jedoch nachgewiesen, daß es sich dabei um Kaolinit mit einem größeren Gehalt an amorpher Kieselsäure handelt (9, 10).

Die ideale Summenformel für Kaolinit ist $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$, entsprechend der theoretischen Zusammensetzung 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 und 13,96 % H_2O . Das Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ sollte 2 : 1 sein. Tatsächlich variieren auch röntgenographisch reine Kaolinite teilweise recht stark in diesem Molverhältnis. ROSS und KERR (11) fanden in einer grundlegenden

Untersuchung Molverhältnisse zwischen 2,94 : 1 und 1,85 : 1. Die Proben mit einem Molverhältnis nahe 3 : 1 wurden später als Anauxit bezeichnet (siehe Seite 3).

Für die Kristallstruktur des Kaolinites hat die von GRUNER 1932 gegebene Darstellung noch heute Gültigkeit (12). Auf eine Abbildung der Struktur kann hier verzichtet werden, da sich in der neueren Literatur zahlreiche Beispiele finden (s. 13).

Alle Minerale der Kaolinitgruppe sind praktisch reine Aluminium-Hydro-Silikate.

Von den Dreischichtsilikaten sollen als wichtigste Gruppen nur die Illite und die Montmorillonite genannt werden.

Illite können dioktaedrisch oder trioktaedrisch sein, ersteres ist am häufigsten. Sie weisen die gleiche Gitterstruktur auf wie die Glimmer (Muskovit und Biotit). Im Gegensatz zu diesen sind sie jedoch sehr feinteilig und werden deshalb den Tonmineralen zugerechnet. Konsequenterweise wurden sie von ihren Entdeckern zunächst als „glimmerartige Tonminerale“ bezeichnet (14, 15, 16). Der Name Illit wurde erst bei der späteren, unabhängigen Entdeckung in USA vorgeschlagen (17). Mindestens die Hälfte der Tonminerale der Erdkruste sind Illite (18). Montmorillonit als Hauptmineral der gleichnamigen Gruppe ist dioktaedrisch und weist innerkristalline Quellfähigkeit auf. Als Hauptbestandteil der Bentonite kommt ihm erhebliche technische Bedeutung zu (19).

1.3. Behandlung des Problems in der vorliegenden Literatur

Bei der ersten intensiveren Beschäftigung mit dem gestellten Thema kann man das Problem wie folgt einkreisen:

Die in Kaolinen vorkommenden färbenden Verunreinigungen sind fast ausschließlich Eisen- und Titanverbindungen. Die wesentliche Aufgabe dieser Arbeit wird also sein, den Zusammenhang zwischen dem Weißgrad von Kaolinen und den in ihnen enthaltenen Eisen- und Titanverbindungen zu untersuchen. Dabei ist vor allem die Frage zu klären, ob und in welchem Anteil Eisen und Titan nicht als gesonderte Minerale, sondern im Kristallgitter des Kaolinitis vorliegen.

Bis vor wenigen Jahren mußte man annehmen, daß im Kristallgitter des Kaolinitis keine Fremdionen vorkommen. Dies ist im Bereich der Tonminerale durchaus ungewöhnlich. Die meisten Tonminerale enthalten nachweislich größere Mengen Eisen im Kristallgitter. In Illiten sind in der Oktaeder-Schicht praktisch immer außer Aluminium und Magnesium auch größere Anteile Eisen (II) und etwas Eisen (III) enthalten (18). In dem jüngst von U. HOFMANN und Mitarbeitern sorgfältig untersuchten Illit von Le Puy en Velay fanden sich 7 % Fe_2O_3 (20). Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß dieses Eisen praktisch vollständig als Fe (III) im Gitter vorliegt.

Es erteilt in dieser Form dem Illit eine grünliche Färbung. Bei dem zur Illit-Gruppe gehörenden Mineral Glaukonit ist der größte Teil der Oktaeder-Plätze von Fe (III) anstelle von Aluminium besetzt (21). Auch dieses Mineral weist eine grüne Färbung auf und wird sogar als Farbstoff verwendet.

Auch in Allevardit wiesen U. HOFMANN und E. v. RAPPARD eindeutig Eisen nach (22), welches auch hier wohl in der Oktaeder-Schicht sitzt.

Die Minerale der Montmorillonit-Gruppe weisen ebenfalls fast immer innerkristallines Eisen auf, auch hier gibt es eine besonders eisenreiche Form, den Nontronit (18). Es handelt sich ebenfalls überwiegend um Eisen (III), welches Aluminium in der Oktaeder-Schicht ersetzt.

Ein völlig eisenfreies Tonmineral, wie es A. WEISS und U. HOFMANN in dem Batavit von Kropfmühl fanden (23), ist ausgesprochen selten.

Auch in der Gruppe der trioktaedrischen Zweischicht-Silikate (Serpentin-Gruppe) sind fast immer Oktaeder- und auch Tetraeder-Plätze zum Teil mit Eisen besetzt. Der zu dieser Gruppe gehörende Cronstedtit ist ein reines Eisen-Hydro-Silikat, bei dem alle Oktaeder-Plätze durch Eisen (II) und Eisen (III) sowie bis zu 2 von 4 Tetraeder-Plätzen durch Eisen (III) besetzt sind (24).

Völlig anders ist es in der Kaolinit-Gruppe. Überwiegend eisenhaltige Minerale wie die vorher erwähnten Glaukonit, Nontronit und Cronstedtit sind in dieser Gruppe nicht bekannt. Die reinen Minerale dieser Gruppen weisen meist einen geringen Eisengehalt auf, sind alle recht weiß und wie bereits gesagt praktisch reine Aluminium-Hydro-Silikate.

RANGE und A. WEISS (25) stellten noch 1969 fest, daß bis zu diesem Zeitpunkt kein Nachweis für das Auftreten von Fremdionen im Gitter von Kaolinit geliefert worden sei.

KEPPLER (26), NEUMANN und KOBER (27) sowie RIEKE und PLEIN (28) schlossen zwar recht früh aus der Tatsache, daß der größte Teil des Eisens im Ton ebenso wie das Aluminium erst nach Erhitzung auf 600 bis 800 °C vollkommen salzsäurelöslich ist, daß dieser Eisenanteil Aluminium im Gitter isomorph ersetzen müsse. Da bei den genannten Untersuchungen jedoch keine reinen Kaolinit-Proben verwendet wurden, sind die Ergebnisse für das hier zu bearbeitende Thema nicht relevant. Tatsächlich findet man aber bei röntgenographisch reinen Kaoliniten die gleiche Erscheinung, so daß die genannten Untersuchungen und Schlüsse doch als erste Hinweise gewertet werden müssen.

KRAUSE und TITZE (29) kamen im gleichen Zeitraum allerdings zu der

abweichenden Ansicht, daß Eisenoxide in feinstverteilter Form zwischen den Kristallschichten der Tonminerale eingelagert seien und dadurch erst nach Zerstörung der Gitterstruktur dem Säureangriff zugänglich seien.

JASMUND (30) S. 80) erscheint es auf Grund der Arbeit von HENDRICKS (31) unwahrscheinlich, daß Eisen in nachweisbaren Mengen im Kaolinit-Gitter enthalten sein könnte.

PETZOLD (32) stellt zwar fest, daß ein Einbau von Fe (III) anstelle von Al in den Oktaeder-Plätzen des Kaolinit auf Grund der strukturellen Daten durchaus möglich erscheint. Er muß allerdings zugeben, daß für den isomorphen Ersatz noch keine schlüssigen, experimentellen Beweise geliefert wurden.

In einem Diskussionsbeitrag auf der International Clay Conference 1963 vertrat HOLDRIDGE die Ansicht, daß sowohl Eisen als auch Magnesium in Ball Clays und Fireclays im Gitter enthalten sein können (33). Beides sind gittergestörte Kaolinit-Varianten. HOLDRIDGE scheint die Gitterstörung für den Einbau verantwortlich zu machen, was wiederum bedeuten würde, daß im ungestörten Kaolinit-Gitter der Einbau von Fremdionen nicht stattfinden dürfte.

ROBERTSON, BRINDLEY und MACKENZIE untersuchten 1954 zwei Kaolin-Proben (34) und schlossen, daß Eisen in der Oktaeder-Schicht eingebaut sein müsse. Nach WEAVER und POLLARD (18, S. 137) sind diese Schlüsse jedoch nicht gesichert, da die Proben nicht rein waren und die Ergebnisse auf einer Reihe von Annahmen beruhen. BABUREK untersuchte 1971 das Vorkommen zahlreicher Spurenelemente in den Karlsbader Kaolinen (35), fand aber keinen Hinweis auf einen innerkristallinen Einbau von Fremdionen. Er bestätigt dagegen für Titan ältere Beobachtungen, nach denen dieses Element in größeren Mengen als $TiOH$ oder $TiOH_2$ an der Kaolinit-Oberfläche adsorptiv gebunden sein kann. In allen dem Verfasser bekannt gewordenen sonstigen analytischen Untersuchungen von Kaolinen, deren Zahl so groß ist, daß sie hier nicht einzeln zitiert werden sollen, finden sich keine konkreten Hinweise auf das Vorkommen von Fremdionen im Gitter von Kaolinit.

Ein klarer Hinweis auf den isomorphen Einbau von Eisen im Kaolinit-Gitter fand sich erstmals durch Mößbauer-Untersuchungen von MALBEN und MEADS (36) an Kaolinen von Cornwall. 1969 schloß MACKENZIE (37) bei der Untersuchung eines Cornwall-Kaolinit mit der Mößbauer-Spektroskopie, daß wahrscheinlich Eisen (III) Aluminium im Gitter isomorph ersetze.

Bei einer 1973 veröffentlichten Untersuchung von FORDHAM (38) wurde mit Hilfe der Autoradiographie (vgl. 39) die Adsorption von Ionen, u.a. Eisen, an Kaolinit und Dickit untersucht. Die Untersuchung zeigt, daß Eisen adsorptiv an die Kaolinit-Teilchen gebunden werden kann, ebenso wie dies von Titan vermutet wurde (siehe oben).

Weiteren Aufschluß über den innerkristallinen Einbau von Eisen erhofften sich KARICKHOFF und BAILEY (40) aus der ligandenfeld-theoretischen Deutung von optischen Spektren. Da Kaolinit im sichtbaren Bereich kein strukturiertes Spektrum zeigt, muß das UV-Spektrum herangezogen werden, in dem nur Charge-Transfer-Banden des Eisens zu erwarten sind. Tatsächlich fand sich bei ca. 240 nm eine schwache Schulter, die dem Übergang von Sauerstoff zu oktaedrisch koordiniertem Fe (III) zugeordnet werden könnte. Das Spektrum ist jedoch wegen der Streuung und der geringen Eindringtiefe des Lichts in die Kristalle so undeutlich, daß keine sicheren Schlüsse gezogen werden können. Bei Berücksichtigung der vorangegangenen Mößbauer-Untersuchungen kann man jedoch voraussetzen, daß die genannte Zuordnung richtig ist.

Eine weitere Mößbauer-spektroskopische Untersuchung wurde 1973 von einem griechischen Arbeitskreis veröffentlicht (41). In der abgeschlämmten Tonfraktion einer attischen Bodenprobe wurden gittergebunden gefunden 1,8 % Fe (II) und 2,7 % Fe (III). Wie diese Daten bereits vermuten lassen, handelte es sich leider nicht um reinen Kaolinit, sondern um eine Mischung aus Illit, Kaolinit, Vermiculit und Wechschelschichtmineralen.

Zur Anwendung der Mößbauer-Spektroskopie und der Ligandenfeld-Theorie allgemein auf die Problemstellung dieses Themas soll später noch mehr gesagt werden (2.5.).

Für Titan wurde der innerkristalline Einbau in Kaolinit zum ersten Mal 1969 in der bereits zitierten Arbeit von RANGE und A. WEISS (25) nachgewiesen. Durch röntgenographischen Nachweis von Pseudoanatas nach Erhitzung gereinigter makroskopischer Kaolinit-Kristalle auf über 450 °C wurde nachgewiesen, daß der gesamte im Ausgangsmaterial vorhandene TiO₂ - Gehalt von 0,55 % innerkristallin vorlag. Auf die normalen mikrokristallinen Kaolinite läßt sich diese Methode nur begrenzt übertragen. Die Autoren schlossen aus den an insgesamt 8 Kaolinen gewonnenen Daten, daß der im Gitter enthaltene Ti-Anteil um so geringer ist, je feinteiliger der Kaolinit ist.

Aus theoretischen Überlegungen schlossen RANGE und WEISS, daß das Titan wahrscheinlich als Ti (IV) in der Oktaederschicht Al ersetzen müsse. Der Ladungsausgleich könnte in diesem Fall durch Einbau von Al an Stelle von Si in die Tetraeder-Schicht erfolgen.

1970 wurde von DOLCATER, SYERS und JACKSON eine Methode zur chemischen Trennung von innerkristallinem und freiem Titan in Silikaten beschrieben (42). Die Methode beruht auf der selektiven Lösung des Silikats mit dem darin enthaltenen Titan in H_2TiF_6 -Lösung, wobei das freie TiO_2 ungelöst zurückbleibt. Leider erhielt der Verfasser mit dieser Methode keine reproduzierbaren Ergebnisse, worauf später noch einzugehen ist.

DOLCATER und Mitarbeiter untersuchten unter anderem 7 titanhaltige Kaoline und fanden, daß im Durchschnitt 86 % des insgesamt vorliegenden TiO_2 nicht gittergebunden waren. Da es sich durchweg um normale, mikrokristalline Kaoline handelte, würde dies die Ergebnisse von RANGE und WEISS bestätigen, die bei diesen Kaolin-Typen im Durchschnitt 20 % des Titans innerkristallin gebunden fanden.

2. Untersuchungsmethoden

2.1. Remissionsmessung

Die Ermittlung des Weißgrades und des Farbortes beruht auf der Messung der Remission des Materials bei bestimmten Wellenlängen des sichtbaren Lichtes.

Die Messungen erfolgten mit dem ELREPHO der Firma Zeiss. Mit diesem Gerät wird die Remission unter einem Winkel von 90° zur Probenoberfläche bei diffuser Beleuchtung mit polychromatischem Licht (Normlichtart C) gemessen. Die zur Messung verlangte Wellenlänge wird durch einen Farbfilter vor der Photozelle ausgesondert. Die diffuse Beleuchtung wird durch eine Photometer-Kugel nach dem Prinzip der ULBRICHT-Kugel erreicht, die das Licht der als Lichtquelle verwendeten Glühlampen gleichmäßig streut, wobei durch Blenden direkter Lichteinfall auf die Probe verhindert wird. Das Gerät ist mit zwei Photozellen ausgerüstet, so daß der Meßstrahl gegen den Referenzstrahl auf Null abgeglichen werden kann.

Standard für alle Messungen ($R = 100\%$) war aufgerauchtes MgO .

2.1.1. Theoretische Grundlagen

Als Remission wird hier die diffuse Reflexion einer Oberfläche verstanden. Voraussetzung dafür, daß tatsächlich nur die diffuse Reflexion gemessen wird, ist eine spezielle Meßanordnung, wie sie in dem eingangs beschriebenen ELREPHO (Abkürzung für Elektrisches Remissions Photometer) gegeben ist.

KUBELKA und MUNK (43) haben bereits 1931 eine Theorie entwickelt, die die Zusammenhänge zwischen diffuser Reflexion und Durchlässigkeit lichtstreuender und lichtabsorbierender Schichten beschreibt. Für den speziellen Fall einer „unendlich dicken“ Schicht, mit dem wir es bei allen hier in Betracht kommenden Untersuchungen zu tun haben, wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}$$

Darin ist R das „absolute diffuse Reflexionsvermögen“, K der Absorptions- und S der Streukoeffizient.

Gemessen wird zunächst nicht das absolute, sondern nur das relative diffuse

Reflexionsvermögen bezogen auf einen Standard:

$$R' = \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}}$$

Wenn das absolute diffuse Reflexionsvermögen des Standards bekannt ist, kann man die Relativwerte in Absolutwerte umrechnen. Für den in dieser Arbeit verwendeten Standard, aufgerauchtes MgO, sind die Absolutwerte bekannt (44).

Nach der KUBELKA—MUNK—Theorie ist also (R) direkt proportional dem Absorptionskoeffizienten K und indirekt proportional dem Streukoeffizienten S.

Der Absorptionskoeffizient K ist keine Materialkonstante, sondern von der Teilchengröße abhängig (44). Die Absorption nimmt bei gegebener Wellenlänge mit abnehmender Teilchengröße zu, wodurch kleinere Teilchen einen geringeren Weißgrad haben müßten. Dieser Effekt ist aber bei Kaolinen nicht ausgeprägt, da die Absorption an sich gering ist. Der durch die Streuung verursachte gegenläufige Effekt (siehe unten) ist zweifellos stärker. Bei Teilchendurchmessern, die sehr viel größer als die Wellenlänge des Lichtes sind (z.B. größer als 10μ), wird ein Teil der auffallenden Strahlung regulär an der Kristalloberfläche reflektiert, ohne in das Innere einzudringen. Dieser Anteil regulärer Reflexion überlagert sich der diffusen Reflexion und ist nur schwer gesondert zu behandeln (44). So müßte also bei groben Teilchen die gemessene Reflexion höher sein. Entgegengesetzt verläuft wieder der Einfluß der Streuung.

Bei den Überlegungen zum Einfluß der Lichtstreuung auf die Remission muß man stets bedenken, daß der Streukoeffizient umgekehrt proportional $1/I_0$ ist, also bei konstantem I_0 umgekehrt proportional der Intensität des Streulichts. Ferner ist zu beachten, daß aus der Gleichung von KUBELKA und MUNK hervorgeht, daß die Remission umgekehrt proportional dem Streukoeffizienten, also bei konstantem I_0 direkt proportional der Intensität des gestreuten Lichts ist.

Die Lichtstreuung wird zunächst mit abnehmender Teilchengröße immer größer (verständlich durch das Anwachsen der Zahl der reflektierenden Flächen) und erreicht ein Maximum bei Teilchengrößen, die der Wellenlänge des sichtbaren Lichts entsprechen (45). Bei kleineren Teilchen nimmt mit abnehmender Teilchengröße die Intensität des gestreuten Lichts wieder ab. Es gilt dann die von RAYLEIGH (46) festgestellte Beziehung, daß die Streuung proportional dem Teilchenvolumen ist.

So ist also bei konstantem Absorptionskoeffizienten die Remission eines Pigments bei gegebener Wellenlänge (z.B. der Weißgrad) dann am größten, wenn die Teilchengröße etwa der Wellenlänge des Lichtes (ca. $0,4 \mu$) entspricht.

Es ist weiter zu beachten, daß der Streukoeffizient nur bei gegen die Wellenlänge des Lichtes sehr großen Teilchen unabhängig von der Wellenlänge ist. Bei Teilchen in der Größenordnung der Lichtwellenlänge wurde beobachtet (47), daß der Streukoeffizient umgekehrt proportional der Lichtwellenlänge ist, was bedeutet, daß im Bereich des kurzwelligen Lichts (bei dem der Weißgrad gemessen wird) die Remission geringer sein muß als im roten Licht (vgl. 4.3.). Bei sehr viel kleineren Teilchen gilt dann die RAYLEIGH-Theorie, nach der der Streukoeffizient indirekt proportional der 4. Potenz der Wellenlänge ist (47).

Bei der Anwendung von Pigmenten in Suspensionen oder im Zusammenhang mit Bindemitteln ist ferner zu beachten, daß nach FRESNEL bei senkrechtem Lichteinfall der an einer brechenden Fläche reflektierte Lichtanteil stark mit dem relativen Brechungsindex m ansteigt. Es gilt dafür (45):

$$\left(\frac{m - 1}{m + 1} \right)^2, \text{ wobei } m = \frac{n_{\text{Pigment}}}{n_{\text{Medium}}}$$

2.1.2. Weißgrad und Gelbwert

Der Weißgrad wird üblicherweise als die Remission der Probe bei einer bestimmten Wellenlänge definiert. Es gibt auch Weißgradformeln, die zwei Wellenlängen einbeziehen, sie konnten sich jedoch nicht durchsetzen.

Ziel der Weißgradmessung ist es, für Weißpigmente eine Zahl zu erhalten, die den visuellen Eindruck von der Weiße des Pigments möglichst gut wiedergibt. Dies ist am besten der Fall, wenn man die Remission der Probe im Bereich des blauen Lichts mißt. Die üblichen Meßmethoden arbeiten alle mit Wellenlängen um 460 nm. Außer durch die Wellenlänge des Meßlichts unterscheiden sich die Methoden noch durch die Geometrie der Meßanordnung. Bevorzugt wird in Europa heute allgemein das ELREPHO der Firma Zeiss, welches praktisch ideale Bedingungen zur Messung der diffusen Reflexion bietet.

In USA ist dagegen das Gerät von General Electric am weitesten verbreitet, welches auch in der jetzt gültigen TAPPI-Norm (48) verwendet wird. Die damit gemessenen Werte werden meist als „Brightness G.E.“ bezeichnet.

Außer diesen beiden Geräten ist erwähnenswert nur noch das von der English China Clay - Gruppe verwendete Gerät (49).

Eine DIN-Norm zur Weißgradmessung existiert bisher nicht. Für die skandinavische Papierindustrie ist jedoch bereits eine genormte Methode vorhanden (50, 51), welche auch das ELREPHO als Meßgerät verwendet.

In Deutschland wurde früher der Weißgrad allgemein mit dem Filter R 46 des ELREPHO gemessen, dessen Schwerpunktwellenlänge etwas oberhalb von 460 nm liegt. Heute hat sich die Papierindustrie allerdings der internationalen Gepflogenheit angepaßt, mit einem Filter mit der Schwerpunktwellenlänge 457 nm zu messen, dessen spektrale Verteilung der Transmission in der TAPPI-Norm festgelegt ist. Dieser Filter wird im ELREPHO unter der Bezeichnung R 457 eingesetzt. Es wird zuweilen auch als „R 46 TAPPI“ bezeichnet. Die Werte unterscheiden sich von den mit R 46 gemessenen, stimmen jedoch wegen der völlig anderen Meßgeometrie nicht mit den TAPPI-Standard-Werten überein (vgl. 4.9.).

Wichtig ist außer den genannten Bedingungen Meßsystem und Wellenlänge vor allem die Probenvorbereitung, d.h. Trocknung, Mahlung und Herstellung der Preßtablette für die Messung.

HAMILTON und WEIXELBERGER zeigten (52), daß der gemessene Weißgrad schon durch geringste Spuren von Feuchtigkeit verringert werden kann. Wie in 2.1.1. erwähnt wurde, ist der relative Brechungsindex von großer Bedeutung für die Remission. Wenn die Kaolinteilchen von einem dünnen Wasserfilm umgeben sind, so gilt bereits

$$m = n_{\text{Kaolin}}/n_{\text{Wasser}},$$

wodurch die Remission gegenüber der in Luft gemessenen herabgesetzt wird.

Unter Berücksichtigung der Vorschläge von HAMILTON und WEIXELBERGER für die Trocknung und der in einem in Vorbereitung befindlichen Merkblatt zur Untersuchung von Füllstoffen und Pigmenten für die Papierindustrie festgelegten Bedingungen für Mahlung und Pressung (53) wurde nach folgender Methode gearbeitet:

Der grob vorzerkleinerte Kaolin wird bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zum Abkühlen in den Exsiccator gestellt. Danach wird die Probe in einer Messermühle 40 Sekunden lang gemahlen. Das gemahlene Probegut wird unverzüglich unter einem Druck von 1,2 kg/cm² zu einer Tablette gepreßt und im ELREPHO gemessen.

Auch für die Gelbwertmessung gibt es eine größere Anzahl verschiedener Übereinkünfte. Ziel ist stets, den durch die Differenz der Remission im kurzwelligen Teil des Spektrums zu der im langwelligen Teil verursachten Gelbstich der Probe durch einen Zahlenwert auszudrücken.

Heute wird meist schon ganz auf die Messung dieses Gelbwertes verzichtet, da er durch den wesentlich aussagekräftigeren Farbort ersetzt wird. In dieser Arbeit wurde die in Deutschland am meisten verbreitete Methode benutzt, die durch die Messung bei 420 und 570 nm gekennzeichnet ist (Filter R 42 und R 57). Berechnet wird der Wert nach der Formel

$$\text{Gelbwert} = \frac{R_{57} - R_{42}}{R_{42}} \cdot 100.$$

Die Probenvorbereitung erfolgt wie bei der Messung des Weißgrades.

2.1.3. Farbort und Helligkeit

Zur Bestimmung der Farbe wurde das heute international übliche System der Ermittlung der durch 3 Farbwerte bestimmten Farbvalenz verwendet. Es beruht auf Vereinbarungen der Commission internationale de l'Eclairage (CIE) und wurde in DIN 5033 übernommen (54).

Grundsätzlich werden die Farbwerte aus der spektralen Verteilung der von der Probe ausgehenden Strahlung (mit einem Spektralphotometer gemessen) berechnet. Dieses physikalisch exakteste Verfahren wird als Spektralverfahren bezeichnet (Näheres siehe 55).

Da diese Art der Messung und Berechnung sehr aufwendig ist, wählt man in der Praxis allgemein das Dreibereichsverfahren, wobei die Bestimmung der Farbwerte durch Messung der Remission mit drei entsprechend abgestimmten Farbfilter erfolgt (54, Blatt 6).

Im ELREPHO werden so die Remissionswerte R_X , R_Y und R_Z gemessen.

Festgelegt muß dabei natürlich die Lichtart (d.h. die spektrale Verteilung) des zur Messung verwendeten Lichts sein. Die Farbfilter müssen dieser Lichtart angepaßt sein. Gemessen wurde hier mit der Normlichtart C (54).

Je nach dem Bezugssystem müssen die gemessenen Remissionswerte nun mit bestimmten Faktoren multipliziert werden, um die Farbwerte zu ergeben. In DIN 5033 ist entsprechend dem CIE-System die Mittelpunktsvalenz E (äquinergetisches Spektrum) als Unbunt-Punkt festgelegt. Darauf bezogen errechnen sich die Farbwerte wie folgt:

$$X = 0,782 R_X + 0,198 R_Z$$

$$Y = R_Y$$

$$Z = 1,181 R_Z$$

Zur graphischen Darstellung des sogenannten „Farbortes“ in der DIN-Farbtafel werden die Farbwerte X, Y und Z in die Farbwertanteile x, y und z umgerechnet, wobei $x + y + z = 1$:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Als Koordinaten eingetragen werden in die Farbtafel nach DIN 5033 Blatt 3 x und y.

Der Farbwert Y wird zusätzlich als Maß für die Helligkeit der Probe angegeben (siehe DIN 53 163 (56), wo der Wert allgemeiner als Hellbezugswert A bezeichnet ist).

Berechnet und angegeben wurden die Farbwertanteile x und y in dieser Arbeit auf 4 Stellen hinter dem Komma. Die 4. Stelle ist dabei als ungenau zu

betrachten, da bei den zugrunde gelegten Remissionswerten bereits eine Ungenauigkeit von etwa $\pm 0,1$ besteht.

In den graphischen Darstellungen (3.3., Ausschnitt aus der Normfarbtafel) sind Farbart und Farbsättigung nach DIN 6164 (57) mit angegeben. Dieses System kennzeichnet die Farbe nach Messung wie zuvor beschrieben durch die 3 Werte Farbton T, Sättigungsstufe S und Dunkelstufe D. T und S ergeben sich dabei aus der Lage des Farbortes in der Farbtafel. D wird aus dem Hellbezugswert A (in dem hier gewählten System gleichbedeutend mit dem Farbwert Y) und dem Hellbezugswert A_D der artgleichen Optimalfarbe (in DIN 6164 tabellarisch zusammengestellt) berechnet.

Für helle Füllstoffe und Pigmente hat sich dieses System bisher nicht durchsetzen können, es scheint dafür auch weniger geeignet als die Kennzeichnung durch x, y und Y.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Messung des Remissionsgrades allgemein für Papier in DIN 53 145 festgelegt ist (58). Auch die in dieser Norm gestellten Anforderungen werden durch die hier angegebenen Messungen erfüllt.

Die Vorbereitung der Proben zur Messung des Farbortes erfolgt wie bei der Messung des Weißgrades.

2.2. Chemische Analyse der Kaoline

Die Methoden zur Silikatanalyse sind sehr vielfältig. Der Verfasser war bemüht, allgemein anerkannte Verfahren zu wählen. Eine größere Anzahl verschiedener Methoden miteinander zu vergleichen erschien für den Rahmen dieser Arbeit zu aufwendig, weshalb aus der Literatur die genauesten und rationellsten ausgesucht wurden. Wenn die Analysen zeigten, daß eine Bestimmung Fehlerquellen enthielt, so wurde sie variiert oder durch eine andere ersetzt. Die nachfolgend angegebenen Verfahren sind das Ergebnis dieser Auswahl. Auf die Angabe umfangreicher Vergleichsliteratur wird verzichtet.

Auf die Bestimmung des Fe_2O_3 -Gehaltes und des TiO_2 -Gehaltes wurde wegen der Bedeutung dieser Werte für das Thema besondere Sorgfalt angewandt. Der Verfasser ist der Ansicht, daß die hierfür gewählten Methoden unter den naßchemischen die genauesten sind. Alle Bestimmungen erfolgten an den bei 110° getrockneten Proben.

2.2.1. Aufschlüsse

Die Bestimmung aller Hauptbestandteile erfolgt aus zwei Aufschlüssen: dem „Soda-Aufschluß“ und den „Flußsäure-Aufschluß“.

2.2.1.1. Sodaaufschluß

In Anlehnung an DIN 51 070 (59) Blatt 2 wird wie folgt gearbeitet: Die Substanz (ca. 500 mg) wird in einen Platintiegel eingewogen, mit ca. 4 g Na_2CO_3 wasserfrei mit Hilfe eines Platindrahtes gut vermischt und 30 bis 45 Minuten unter Verschuß mit einem Platindeckel über dem Brenner geglüht. Am Ende muß ein klarer Schmelzfluß vorliegen. Der glühende Tiegel wird in kaltem Wasser abgeschreckt. Zuhilfenahme anderer Aufschlußmittel, wie K_2CO_3 , Borax oder Perchlorat erwies sich bei Kaolinen als überflüssig.

2.2.1.2. Flußsäure-Aufschluß

In Anlehnung an DIN 51 070 (59) Blatt 8 verfährt man wie folgt: Zu der eingewogenen Substanz (ca. 500 - 1000 mg) werden in einer Platinschale etwa 10 ml ca. 40 proz. Flußsäure und einige Tropfen konz. Schwefel-

felsäure gegeben. Man raucht unter einem Quarz-Oberflächenverdampfer im Sandbad bis zur Trockne ab. Das gleiche wiederholt man noch einmal. In die Platinschale füllt man dann einige ml konz. HCl, erwärmt leicht und führt alles verlustlos in ein Becherglas über. Darin wird unter Zusatz von weiterer HCl und Wasser solange gekocht, bis man eine klare Lösung erhält. Obwohl diese einfache Methode nicht bei allen Silikaten erfolgreich ist, traten bei den Kaolinanalysen keine Schwierigkeiten auf.

2.2.2. Bestimmung des SiO_2 - und Al_2O_3 - Gehaltes

2.2.2.1. SiO_2

Die Bestimmung erfolgt aus dem Soda-Aufschluß mit 500 mg Substanz. Die Schmelze wird - zunächst nicht quantitativ - trocken in eine große Platinschale überführt. Die Platinschale wird mit einem Uhrglas bedeckt. Dann werden zu der Schmelze auf einmal ca. 50 ml halbkonz. HCl gegeben. Der im Tiegel verbliebene Rest der Schmelze (ebenso das am Deckel anhaftende) wird mit halbkonz. HCl in die Schale gespült. Unter vorsichtigem Erwärmen und etwas Wasserzusatz wird die Schmelze so gelöst, daß nur noch reine SiO_2 - Flöckchen zurückbleiben. Die Lösung wird in der Schale auf dem Wasserbad mit einem Oberflächenverdampfer eingedampft, dann noch 2 Stunden in den Trockenschrank bei 110 bis 120 °C gestellt. Der Rückstand wird mit wenig HCl und Wasser unter leichtem Erwärmen wieder gelöst, bis nur noch einige SiO_2 - Flöckchen zurückbleiben. Man setzt 10 ml einer 1 proz. Gelatine-Lösung zu und filtriert über ein Blauband-Filter, mit heißem Wasser wird nachgewaschen. Das Filtrat wird verworfen. Der Filter mit Niederschlag wird in einem gewogenen Platintiegel verascht und der Rückstand bei 1000 °C 2 Stunden geglüht. Der Rückstand wird gewogen. Dann wird mit Flußsäure und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Glühen wird der Tiegel gewogen. Die Differenz zum Ausgangsgewicht darf nicht mehr als 1 mg betragen und wird von der zuvor erhaltenen Auswaage abgezogen. So erhält man die SiO_2 - Menge.

Auf die Bestimmung des Rest- SiO_2 im Filtrat gemäß DIN 51 070 (59) Blatt 2 wurde verzichtet, da bei oben beschriebener Verfahrensweise die Restmenge stets weniger als 0,1 %, bezogen auf die Substanz, betrug.

2.2.2.2. Al_2O_3

Nach den bekannten Methoden der Silikatanalyse wird die Bestimmung aus dem Flußsäure-Aufschluß mit 500 mg Einwaage durchgeführt. Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an DIN 51 071 (60) gravimetrisch durch Hydroxid-Fällung.

Die Lösung des HF-Aufschlusses wird mit Wasser auf ca. 300 ml aufgefüllt, zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Ammoniak-Lösung neutralisiert. Dann wird nochmals kurz aufgeköcht, der Niederschlag einige Stunden absitzen gelassen und dann über ein Weißband-Filter filtriert. Mit heißer verdünnter Ammoniumnitrat-Lösung (ca. 1 %) wird nachgewaschen. Filter mit Niederschlag werden in einen gewogenen Platintiegel überführt und nach dem Veraschen bei 1000°C 2 Stunden geglüht. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird die Auswaage bestimmt. Den Al_2O_3 -Gehalt erhält man nach Abzug von Fe_2O_3 und TiO_2 .

Die Methode in DIN 51 070 (59) Blatt 3 mag etwas genauer sein, jedoch wurde die mit vorstehend beschriebener Methode erzielte Genauigkeit für ausreichend erachtet.

2.2.3. Bestimmung des Fe_2O_3 - und TiO_2 -Gehaltes

Beide Werte werden aus dem Flußsäure-Aufschluß bestimmt. Bei einer Einwaage von 1 g werden außerdem aus der gleichen Lösung noch CaO , MgO , Na_2O und K_2O bestimmt.

2.2.3.1. Fe_2O_3

Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an DIN 51 070 (59) Blatt 5 photometrisch mit 1.10-Phenanthrolin.

5 ml der Aufschlußlösung werden in einem 100 ml Meßkolben der Reihe nach mit 10 ml Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (2 %), 5 ml 1.10-Phenanthrolin-Lösung (0,4 %) und 10 ml Ammoniumacetatlösung (20 %) versetzt, umgeschüttelt und nach 15 Minuten gemessen. Verwendet wird Photometer ELKO III von Zeiss, Filter S 53 E, Messung gegen Wasser. Je nach Fe-Gehalt wurden 3 cm oder 1 cm Küvetten verwendet. Für beide ist je eine Eichkurve erstellt worden. Eichmessungen erfolgten exakt nach (59) Blatt 5. Die Reproduzierbarkeit wurde mit besser als 0,004 % er-

mittelt. Test-Messungen zeigten, daß die Genauigkeit etwa $\pm 0,005 \%$ absolut (auf Probe bezogen) beträgt, wenn 3 Einzelmessungen herangezogen werden. Wegen der Bedeutung dieses Wertes wurden stets mindestens 3 Messungen durchgeführt.

2.2.3.2. TiO_2

Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an DIN 51 070 (59) Blatt 4 photometrisch mit H_2O_2 . Die Eichmessungen wurden exakt nach dieser Vorschrift durchgeführt.

50 ml der Lösung des Flußsäure-Aufschlusses werden in einen 100 ml Meßkolben gegeben und mit 20 ml Mischsäure (H_2SO_4 konz. + H_3PO_4 85 % 1 : 1) versetzt, mit Wasser bis fast zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur aufgefüllt. 50 ml der Lösung werden in einen Erlenmeyer-Kolben abpipettiert und mit 1 ml H_2O_2 30 % versetzt. Zu der Restmenge wird 1 ml Wasser gegeben. Nach 10 Minuten wird die mit H_2O_2 versetzte Lösung gegen die Restlösung gemessen.

Verwendet wird Photometer ELKO III von Zeiss, Hg-Lampe, Filter Hg 405, 3 cm Küvetten.

Die Reproduzierbarkeit war besser als 0,005 % absolut. Die Genauigkeit wurde durch Testmessungen mit etwa $\pm 0,007 \%$ absolut (bezogen auf Probe) bei 3 Einzelmessungen ermittelt. Wegen der Bedeutung des Wertes für die Arbeit wurden stets mindestens 3 Werte gemessen.

2.2.4. Bestimmung von CaO , MgO , Na_2O und K_2O

CaO und MgO werden titriert, Na_2O und K_2O flammenphotometrisch bestimmt.

2.2.4.1. CaO und MgO

Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an DIN 51 070 (59) Blatt 7 wie folgt: Zur Bestimmung des CaO versetzt man 50 ml der Lösung des Flußsäure-Aufschlusses mit 10 ml Triäthanolamin und 20 ml KOH (25 %) und verdünnt mit Wasser auf ca. 150 ml. Mit n/100 Titriplex III - Lösung wird gegen Calcein-Thymolphthalein von fluoreszierend-grün nach violett titriert.

MgO wird aus der Summe von CaO + MgO ermittelt. Dazu werden 50 ml der Lösung des Flußsäure-Aufschlusses mit 2 ml konz. HCl, 40 ml Triäthanolamin, 50 ml konz. NH_3 , 10 ml Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (2 %) und ca. 50 ml Wasser versetzt. Mit n/100 Titriplex III - Lösung wird gegen Methylthymolblau als Indikator bis zum Umschlag von blau auf farblos bis graurot titriert.

2.2.4.2. Na_2O und K_2O

Die Bestimmung erfolgt flammenphotometrisch nach DIN-Entwurf 51 082 (61), der sich auf die Methode von SCHUHKNECHT und SCHINKEL (62) stützt. Verwendet wurde ein Flammenphotometer Modell II der Firma Dr. Bruno Lange & Co., Berlin.

Als Null-Lösung werden 100 ml der Cäsiumchlorid-Aluminiumnitrat-Pufferlösung (Merck 2037) mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Als 100-Lösung werden 100 ml Alkalistammlösung (Merck 9985) + 100 ml Cäsiumchlorid-Aluminiumnitrat-Pufferlösung auf 1 l aufgefüllt. Je nach Gehalt der Substanz werden 10 bis 50 ml der Lösung des Flußsäure-Aufschlusses in einen 100 ml Meßkolben pipettiert, mit 10 ml Cäsiumchlorid Aluminiumnitrat-Pufferlösung versetzt und mit Wasser aufgefüllt. Da das Flammenphotometer (wie dies meist der Fall ist) keine lineare Anzeige ergab, wurde eine Eichkurve erstellt. Die Eichlösungen wurden mit geringen Volumina der Alkalistammlösung ebenso wie die 100-Lösung hergestellt.

2.2.5. Bestimmung des Glühverlustes

Zur Komplettierung der Analysenergebnisse auf 100 % wird stets der Glühverlust bei 1000°C nach DIN 51 071 (60) herangezogen. Der Glühverlust bei 700°C wird benötigt zur Berechnung des Mineralgehaltes der Probe nach HOFMANN und HAAKE (vgl. 2.2.9.). Nach DIN 51 070 (59) Blatt 9 sollte der Glühverlust bei 1050°C gemessen werden. Bei Kaolinen konnte der Verfasser keine Unterschiede zu dem bei 1000°C gemessenen Wert feststellen. Die Bestimmung erfolgte mit Einwaagen von 1 g in Porzellantiegeln. Die Probe wurde bei der jeweiligen Temperatur 3 Stunden geglüht und nach Abkühlen im Exsiccator zurückgewogen. Die Tiegel wurden vor der Bestimmung ebenfalls 3 Stunden geglüht.

Nach 3 Stunden war stets Gewichtskonstanz eingetreten.

2.2.6. Bestimmung von Spurenelementen

Diese Bestimmungen wurden nicht an allen Proben durchgeführt. Hierauf wird in 3.1. noch eingegangen.

2.2.6.1. Mangan

Der Mangangehalt der Kaolinproben war, wenn überhaupt bestimmbar, so gering, daß die Aufführung unter Spurenelemente berechtigt erscheint.

Die Bestimmung erfolgte bei den meisten Proben nach DIN 51 070 (59) Blatt 6. Diese Methode scheint jedoch für geringe Gehalte nicht besonders gut geeignet zu sein. Sie ergab manchmal schlecht reproduzierbare Ergebnisse. In diesen Fällen wurde die Bestimmung nach der für Gummi- und Kautschuk-Produkte vorgesehenen Norm DIN 53 589 (63) durchgeführt, die ein anderes Oxidationsmittel verwendet. Beide Methoden arbeiten mit Oxidation zu Permanganat, welches photometrisch bestimmt wird. Da die gegebenen Vorschriften genau befolgt wurden, kann auf Wiedergabe der Methoden verzichtet werden. Gemessen wurde in beiden Fällen im Photometer ELKO III der Firma Zeiss, Filter S 53 E, 3 cm Küvetten.

2.2.6.2. Kupfer

Die Messung erfolgte in Anlehnung an (64) aus der Lösung des Flußsäure-Aufschlusses.

Das Probevolumen wird je nach Cu-Gehalt verdünnt. 20 ml der so erhaltenen Lösung werden in einem 100 ml Scheidetrichter mit 5 ml Ammoniumcitrat-Lösung (200 g Citronensäure + 210 ml konz. NH_3 auf 500 ml aufgefüllt), 10 ml Titriplex III - Lösung (1 %), 5 ml 0,1 proz. Natriumdiäthylthiocarbaminat-Lösung und 20 ml Chloroform 1 Minute kräftig geschüttelt. Die organische Phase wird gegen Chloroform gemessen. Photometer ELKO III Filter S 45 E, 1 cm Küvetten. Eichmessungen wurden mit einer eingestellten Kupfer-Lösung (Titrisol) der Firma Merck durchgeführt.

2.2.6.3. Chrom

In Anlehnung an (65) erfolgte die Bestimmung mit Diphenylcarbazid aus dem Flußsäure-Aufschluß.

50 ml der Lösung des HF-Aufschlusses werden mit 5 ml AgNO_3 - Lösung

(2 %) und 10 ml Ammoniumpersulfat-Lösung (10 %) versetzt und 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Zur heißen Lösung gibt man 20 ml 10 proz. HCl und läßt erkalten.

Die Lösung wird in einen 100 ml Meßkolben filtriert, der Filter mit Wasser ausgewaschen. Man setzt 1 ml 1 proz. Diphenylcarbazid-Lösung in Aceton zu und füllt auf. Nach 15 Minuten wird die Extinktion im ELKO III (Zeiss) mit Filter S 55 E in 3 cm Küvetten gegen Wasser gemessen. Die Eichkurve wurde mit Kaliumdichromat aufgestellt.

2.2.6.4. Blei

Die Bestimmung erfolgte mit Dithizon in Anlehnung an (66). 1 g der Substanz wird in der Platinschale mit ca. 2 ml HClO_4 und ca. 12 ml Flußsäure abgeraucht. Man wiederholt das Abrauchen zuerst mit Flußsäure und dann nochmals mit Perchlorsäure. Den Rückstand versetzt man mit halbkonz. HCl und spült quantitativ in ein Becherglas über. Unter Kochen wird der Rückstand gelöst. Dann versetzt man mit 20 ml Natriumcitrat (10 %), kühlt auf Zimmertemperatur ab, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und filtriert den entstehenden Niederschlag ab. Das Filtrat ist Lösung 1. Der Filter wird im Platintiegel verascht und geglüht, dann der Rückstand mit Soda geschmolzen. Die Schmelze löst man in ca. 10 ml Wasser unter Erwärmen und filtriert ab. Das Filtrat ist Lösung 2. Der Filter wird wieder verascht und mit ca. 5 ml HF und 1 ml HClO_4 abgeraucht. Der Rückstand wird in ca. 5 ml HCl gelöst, mit 5 ml Natriumcitrat-Lösung versetzt und schwach ammoniakalisch gemacht (Lösung 3). Lösung 1 wird in einem Scheidetrichter mit 25 ml 0,01 proz. Dithizon in Tetrachloikohlenstoff versetzt und ca. 40 Sekunden geschüttelt. Die organische Phase wird in einen anderen Scheidetrichter abgelassen. Das Ausschütteln wird so oft wiederholt, bis die Dithizon-Lösung grün bleibt. Das gleiche wird mit Lösung 3 gemacht.

Lösung 2 wird mit 2 ml Natriumcitrat-Lösung und verdünnter HCl versetzt. Danach wird ausgeschüttelt wie bei Lösung 1 und 3. Alle Extrakte werden vereinigt und mit je 40 ml 0,02 n HCl zweimal ausgeschüttelt. Die beiden Säureextrakte werden vereinigt, noch einmal mit wenig CCl_4 ausgeschüttelt und dann mit 0,02 n HCl auf 100 ml aufgefüllt.

Ein aliquoter Teil dieser Lösung (entsprechend dem Blei-Gehalt der Probe) wird mit 0,5 ml der Natriumcitrat-Lösung, 0,5 ml konz. NH_3 und 0,5 ml KCN-Lösung (5 %) in einem Scheidetrichter versetzt und so schnell wie möglich

lich mit 10 ml 0,001 proz. Dithizon-Lösung in CCl_4 ausgeschüttelt.

Der organische Extrakt wird mit Filter S 53 E im ELKO III (Zeiss) in 1 cm Küvetten gegen Blindlösung gemessen.

2.2.7. Bestimmung des freien Eisens und des freien Titans

Wie in Abschnitt 1.3. anhand der vorliegenden Literatur gezeigt wurde, kann es inzwischen als erwiesen gelten, daß sowohl Eisen als auch Titan im Gitter des Kaolinitis gebunden sein können. Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der Bearbeitung des gestellten Themas mußte es sein, zu versuchen zwischen dem Einfluß der gittergebundenen und der frei vorliegenden Bestandteile auf den Weißgrad zu unterscheiden.

Wie nachfolgend gezeigt wird, gelang es zwar für die Bestimmung der nicht gebunden vorliegenden Eisen-Menge eine gute Methode zu finden, für das freie Titan gelang dies jedoch nicht.

2.2.7.1. Freies Eisen

Zur Bestimmung der nicht gittergebundenen Eisenanteile, die überwiegend als Hämatit, Goethit, Lepidokrokit, Magnetit, Ilmenit und seltener Pyrit vorliegen, wurde die von MACKENZIE (67) beschriebene Methode ausgewählt. Nach Erfahrungen im Arbeitskreis von U. HOFMANN ist diese der von DION (68) beschriebenen Methode vorzuziehen.

In ein Zentrifugenglas wird genau 1 g des zu untersuchenden Kaolins eingewogen und nach Zusatz von 4 ml Wasser 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. In einem trockenen Gefäß werden 2 g Natriumdithionit in 50 ml Wasser gelöst. Sofort werden 20 ml dieser Lösung in das Zentrifugenglas gegeben, welches 5 Minuten in einem Wasserbad von 40 bis 45 °C unter zeitweiligem Umschütteln erwärmt wird. Die Suspension wird mit 4000 UpM 5 bis 6 Minuten zentrifugiert, die überstehende klare Flüssigkeit wird abgegossen. Der Rückstand wird mit 25 ml 0,05 n HCl aufgeschüttelt, 3 Minuten auf 40 bis 45 °C erwärmt und wieder zentrifugiert. Die Behandlung mit Dithionit und HCl wird auf die gleiche Art wiederholt. Anschließend wäscht man noch zweimal mit je ca. 25 ml 1 n NaCl, um im Rückstand noch zurückgehaltene lösliche Eisenverbindungen zu entfernen.

Alle Zentrifugate werden vereinigt und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. An einem aliquoten Teil davon wird der Eisengehalt nach der in 2.2.3.1. beschriebenen Methode bestimmt.

Das Ergebnis wird in % Fe_2O_3 angegeben, da sich dieser Wert am leichtesten mit dem Gesamtgehalt an Fe_2O_3 vergleichen läßt. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut. Die 3. Stelle hinter dem Komma ist gesichert.

2.2.7.2. Freies Titan

Die röntgenographische Methode von RANGE und A. WEISS (25) ist, wie bereits gesagt, für die normalerweise mikrokristallinen Kaoline nicht gut geeignet. Sie kann dafür nur als halbquantitativ angesehen werden.

Die einzige bisher bekannte chemische Methode zur Trennung des freien von dem Gittergebundenen Titan wurde von DOLCATER, SYERS und JACKSON (42) beschrieben.

Wie bereits erwähnt, gelang es dem Verfasser nicht, nach dieser Methode reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Auch bei Mehrfachbestimmungen, die parallel ausgeführt wurden, resultierten neben vernünftigen Ergebnissen oft Werte für das freie TiO_2 , die weit über dem Gehalt an TiO_2 insgesamt lagen. Da dies trotz aller Bemühungen nicht zu verhindern war, erschien es nicht sinnvoll, die Ergebnisse dieser Methode mit einzubeziehen. Trotzdem soll erwähnt werden, daß die realistischen Ergebnisse im Durchschnitt bei allen untersuchten Proben Werte für das freie TiO_2 von 80 bis 90 % des Gesamt- TiO_2 ergaben. Dies stimmt mit den Ergebnissen von DOLCATER et al. (42) sowie auch mit denen von RANGE und WEISS (25) überein. Daraus wäre zu schließen, daß bei normalen mikrokristallinen Kaolinen der überwiegende Teil des TiO_2 stets frei vorliegt und nur ein geringer Prozentsatz im Gitter gebunden ist.

Die Bestimmung wurde exakt nach der in (42) gegebenen Vorschrift durchgeführt, die H_2TiF_6 -Lösung wurde unter strengster Beachtung der Vorschrift selbst hergestellt. Der nach der Bestimmung verbleibende Rückstand (freies TiO_2) wurde mit Flußsäure aufgeschlossen (siehe 2.2.1.2.) und der Titangehalt nach der in 2.2.3.2. beschriebenen Methode ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen dem Gewicht des Rückstandes (der praktisch nur aus TiO_2 bestehen sollte) und dem ermittelten Titangehalt war schlecht.

2.2.8. Bestimmung des Kationenaustauschvermögens

Die Bedeutung des Kationenaustauschvermögens der Tonminerale wurde im Arbeitskreis um K. ENDELL bereits früh erkannt (69, 7, 70). Das Ionenaustauschvermögen ist eine der charakteristischen Eigenschaften der Tonminerale und entscheidend für eine große Anzahl ihrer Verwendungsmöglichkeiten, so vor allem in der Keramik (71, 72, 73). Sowohl die für die Anwendung des Kaolins als Stréichpigment in der Papierindustrie bedeutsame Rheologie als auch die allgemein wichtige Korngrößenverteilung wird von den austauschfähigen Kationen beeinflusst (74). Direkte Anwendung findet diese Eigenschaft z.B. bei der Dekontaminierung radioaktiver Abwässer (75, 76).

Tonminerale können jedoch nicht nur Kationen, sondern auch Anionen austauschen (77). Dies leuchtet ein, wenn man weiß, daß die Kristallplättchen der Tonminerale negative und positive Ladungen an ihrer Oberfläche aufweisen. Die positiven Ladungen sind jedoch nur an Kanten und Störstellen zu finden, wie THIESSEN durch elektronenmikroskopische Untersuchung von mit Goldsol versetztem Kaolinit nachweisen konnte (78). Es wurde jedoch gezeigt, daß bei einigen Tonmineralen, darunter auch Kaolinit, der Anionenaustausch vorwiegend durch Ersatz der OH-Ionen in der Oktaeder-Schicht erfolgt (77). Für die technischen Eigenschaften hat der Anionenaustausch praktisch keine Bedeutung. Die alten Bezeichnungen für die verschiedenen Werte der austauschfähigen Kationen (69) werden heute noch benutzt. Als „T-Wert“ wird die gesamte Kationenaustauschkapazität bezeichnet (von total). Der „S-Wert“ bezieht sich nur auf die basenbildenden Kationen wie Ca, Mg, Na und K (die ursprünglich als „Schwarmionen“ bezeichnet wurden). Als dritten muß man den „H + Al - Wert“ unterscheiden, der die sauren Kationen umfaßt. In diesem Wert wäre auch etwa austauschfähig gebundenes Fe enthalten.

Entsprechend der heute vorwiegend benutzten Methode (z.B. 79) wurde der T-Wert durch Austausch mit NH_4 - Ionen und der H + Al - Wert mit einer neutralen Calciumacetat-Lösung bestimmt. Den S-Wert erhält man dann aus der Differenz beider Werte. Man könnte den S-Wert auch durch Analyse der

Kationen im Filtrat nach Austausch gegen NH_4^+ ermitteln. Dabei bekommt man jedoch oft Werte, die über dem T-Wert liegen, weil das Material lösliche Salze enthielt. Auch der H + Al - Wert ist nicht zuverlässig, wenn das Material von einer Vorbehandlung (z.B. Bleichung) noch Säure enthält. Wirklich zuverlässig ist nur der T-Wert, denn hier werden die NH_4 - Ionen bestimmt, die tatsächlich als austauschfähige Kationen gebunden wurden.

T-Wert: 5 bis 10 g der Probe werden mit 100 ml 1 n Ammoniumacetat-Lösung 24 Stunden geschüttelt und abfiltriert (Filtrat muß absolut klar sein). Man wäscht 2 mal mit 0,01 n Ammoniumacetat-Lösung und 2 mal mit wasserfreiem Methanol. Das Filterpapier mit Substanz wird dann verlustlos in einen Kjeldahl-Kolben gebracht und der Gehalt der Substanz an NH_4 - Ionen nach der Kjeldahl-Methode bestimmt.

H + Al - Wert: 10 g Substanz werden mit 100 ml einer frisch hergestellten, mit Essigsäure auf exakt pH 7,0 eingestellten Calciumacetat-Lösung 24 Stunden geschüttelt.

Man zentrifugiert und entnimmt 50 ml klare Lösung, die mit 0,1 n NaOH unter Verwendung eines pH-Meters auf pH 7,0 zurücktitriert wird.

1 ml NaOH entspricht 2 mval H + Al / 100 g Substanz.

2.2.9. Berechnung des Mineralgehaltes

Es gibt mehrere Methoden, aus chemisch-analytischen Werten den Mineralgehalt eines Tones zu bestimmen (80). Diese Verfahren werden als „Rationelle Analyse“ bezeichnet.

Nach SEGER und BERDEL (81) bestimmt man „Tonsubstanz“ (Kaolinit), Feldspat und Quarz mit einer umständlichen analytischen Prozedur. Die in der Keramik häufig verwendete Methode von KALLAUNER und MATEJKA (82) bestimmt die gleichen Bestandteile mit einem etwas einfacheren Verfahren. Beide berücksichtigen nicht den Gehalt an Glimmer und Illit. Mit der Methode nach KEPPELER und GOTTHARDT (83) werden Kaolinit, Glimmer, Feldspat und Quarz getrennt ermittelt. Der Arbeitsaufwand ist ebenfalls nicht gering.

Analytisch am einfachsten und anwendbar für Kaoline mit weniger als 5 % Feldspat (was bei geschlämmten Kaolinen praktisch immer zutrifft) ist die Methode von U. HOFMANN und H. HAAKE (84). Das Verfahren hat sich in vielen Analysen im Vergleich mit anderen Methoden und der Röntgenanalyse bewährt (z.B. 85).

Dabei wird der Gehalt an Kaolinit, Glimmer (Illit) und Quarz allein aus dem Al_2O_3 - Gehalt (der im Zuge der chemischen Analyse ohnehin ermittelt wird) und dem Glühverlust bei 700°C berechnet. Etwa vorhandener Feldspat wird unter Quarz mit erfaßt. Karbonate und Humus müssen vorher entfernt werden. Glimmer und Illit werden nicht getrennt erfaßt. Bei geschlämmten Kaolinen kann man davon ausgehen, daß Glimmer praktisch nicht enthalten ist, so daß die hier erfaßten Minerale zur Illit-Gruppe gerechnet werden können.

26

Zur Berechnung dienen die Formeln:

$$\% (\text{Kaolinit} + \text{Glimmer}) = \% \text{Al}_2\text{O}_3 (100 / 38,5)$$

$$\% \text{Kaolinit} = (\% \text{Gl. V.} - 0,045 (\% \text{Kaolinit} + \text{Glimmer})) : 0,095$$

Wegen seiner Zweckmäßigkeit wurde dieses Verfahren hier angewendet.

2.3. Röntgen- und elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die sicherste Art, den Mineralgehalt eines Kaolins oder Tons zu ermitteln, ist die Röntgenanalyse. Die Prinzipien sind bekannt (86), so daß nähere Erläuterungen hier unterbleiben können. Die Tonminerale, wie auch die meisten Begleitminerale, ergeben charakteristische Interferenzlinien, mit deren Hilfe teilweise auch noch wenige Prozente sicher nachweisbar sind. Da die Intensität der Linien konzentrationsabhängig ist, kann man nach entsprechenden Eichmessungen quantitative Bestimmungen mit hinreichender Genauigkeit durchführen (6).

Die Untersuchungen für diese Arbeit wurden nach der Debye-Scherrer-Pulvermethode in abgeschmolzenen Markröhrchen (0,3 mm Durchmesser) in einer Kammer mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) unter Verwendung eines Nickelfilters bei 18 mA und 30 kV durchgeführt.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Kaolinen und Tonen (87, 88) geben ein Bild von Größe und Gestalt der Teilchen. Außerdem kann man den Aufnahmen Hinweise auf Begleitmineralien entnehmen.

Die Korngrößenanalyse nach der Sedimentationsmethode (siehe 2.4.) gibt nur Aufschluß über die Verteilung bis herab zu $2 \text{ }\mu$. Die Größe und vor allem die Regelmäßigkeit und Gestalt der Kaolinit-Blättchen unter $2 \text{ }\mu$ ist jedoch für viele Anwendungen, vor allem im Bereich der Papierindustrie, besonders wichtig. Hierüber gibt die Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop Aufschluß.

Die in 3.4. wiedergegebenen Aufnahmen wurden mit einem Elmiskop 1 A (Siemens) angefertigt. Zur Vorbereitung wird der Kaolin in 0,01 n Ammoniak mehrere Tage unter häufigem Schütteln dispergiert. Die Dispersion wird mit einer Platindrahtöse auf den mit einem Collodium-Film versehenen Objektträger aufgebracht und bei Raumtemperatur eingetrocknet.

Angegeben sind die elektronenmikroskopischen Vergrößerungen, photographische Vergrößerung erfolgte nicht.

Nach einer in (89) angegebenen Formel kann man aus dem Durchmesser der Plättchen, der den Aufnahmen zu entnehmen ist, und der spezifischen Oberfläche die Dicke der Plättchen berechnen. Diese ist z.B. für die Anwendung als Streichpigment in der Papierindustrie wichtig.

Plastischer als mit der Durchstrahlungstechnik des klassischen Elektronenmikroskops (im optischen Mikroskop der Durchlicht-Technik entsprechend) kann man Oberflächen mit dem Raster-Elektronenmikroskop (entsprechend der Auflicht-Technik) abbilden (z.B. 90,91).

Beim Eindringen des Elektronenstrahls in die Materie werden Röntgenstrahlen freigesetzt, deren Wellenlänge charakteristisch für die einzelnen Elemente ist. Auf diese Weise kann man Punkt-, Zeilen- und Flächenförmig eine qualitative Analyse der Probe durchführen oder die Verteilung eines bestimmten Elementes in der Probe ermitteln (z.B. 92, 93). Die quantitative Auswertung ist schwierig und nicht in allen Fällen möglich. Diese Art der Untersuchung ist bei beiden elektronenmikroskopischen Verfahren möglich.

Die in 4.12. wiedergegebenen Aufnahmen stammen von Herrn Dr. H. KLINGELE, München. Auch an dieser Stelle sei noch einmal besonders dafür gedankt.

Die in 4.10. beschriebenen Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde sind Herrn Prof. Dr. H. VON PLATEN, Mainz, zu verdanken.

2.4. Korngröße und spezifische Oberfläche

Beide Größen stehen naturgemäß in einem gewissen Zusammenhang und sind für viele technische Anwendungen der Kaoline besonders wichtig, z.B. auch in der Papierindustrie (94).

Für beide Werte gibt es auch eine große Anzahl verschiedener Meßmethoden.

Die meisten Methoden zur Korngrößenbestimmung erfassen nur den Bereich bis herab in die Größenordnung von 2μ (95). Zur Bestimmung der Korngröße im Bereich unter 1μ gibt es nicht viele Verfahren (96). Neu und vielversprechend ist eine elektrooptische Methode (97, 98).

Der Grund für das Versagen der klassischen Sedimentationsverfahren im Feinstkornbereich ist die Brown'sche Molekularbewegung. Die durch sie auf die Teilchen einwirkenden Kräfte sind bei sehr kleinen (und leichten) Teilchen größer als die Schwerkraft, so daß die Sedimentationsgesetze nicht mehr wirksam sind. Einleuchtend ist daher die Überwindung dieses Problems mit einer Sedimentationszentrifuge (z.B. 99), wo durch das Einwirken eines Vielfachen der Schwerkraft auch sehr leichte Teilchen noch kontrolliert sedimentieren können. Mit einer solchen Zentrifuge wurden auch die in 4.16. wiedergegebenen Ergebnisse gewonnen. Die verbreitetste Methode zur Korngrößenbestimmung von Kaolinen und Tönen ist das Sedimentationsverfahren nach ANDREASEN (100), welches auch der Norm DIN 51 033 (101) zugrunde gelegt ist. Da die in 3.2. angegebenen Werte nach dieser Norm bestimmt wurden, kann auf die Wiedergabe der Methode an dieser Stelle verzichtet werden. Zusätzlich sei erwähnt, daß die Dispergierung mit Ultraschall erfolgte. Das Verfahren beruht auf der Sedimentation der Teilchen im Schwerfeld der Erde, wobei die Teilchengröße aus der Sinkgeschwindigkeit mit Hilfe des STOKES'schen Gesetzes berechnet wird. Dabei wird Kugelform der Teilchen vorausgesetzt, was für Kaoline und Tone natürlich nicht zutrifft. Die angegebenen Werte müssen daher als Äquivalentdurchmesser bezeichnet werden (kugelförmige Teilchen dieses Durchmessers mit gleichem spezifischen Gewicht würden die für die jeweilige Fraktion gemessene Sinkgeschwindigkeit aufweisen).

Weitere Literatur ist in (101) zu finden.

Die verbreitetste und gleichzeitig wohl auch sicherste Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist heute die Methode der Stickstoff-Adsorption von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (102), kurz als BET-Methode bezeichnet. Sie hat sich auch für Pigmente bewährt (103).

Da sie jedoch eine relativ aufwendige Apparatur erfordert, wurde immer wieder nach einfacheren Methoden gesucht, wobei man für Kaoline und Tone

versuchte, auf die Adsorption organischer Stoffe zurückzugreifen (z.B. 104, 105, 106). Die von BOEHM und GROMES (104) beschriebene Methode wurde vom Verfasser mit den BET-Werten verglichen. Die Übereinstimmung war nicht überzeugend. Das gleiche dürfte auch für die anderen Verfahren gelten, die vielleicht für die Betriebsüberwachung, nicht jedoch für vergleichende Untersuchungen auf breiter Ebene geeignet sein werden.

Als noch weniger verwendbar zur Ermittlung der spezifischen Obefläche von Pigmenten erwies sich nach den Untersuchungen von KINDERVATER (107) die sog. „Durchlässigkeitsmethode“ (Messung der Geschwindigkeit des Luftdurchgangs).

Bei hochdispersen Kieselsäuren wird mit Erfolg eine Titrationsmethode angewendet, die auf der Reaktion von Hydroxyl-Ionen mit den Silanol-Gruppen beruht (108, 109). Versuche des Verfassers, diese Methode auf Kaolin zu übertragen, brachten keinen Erfolg. Die gemessenen Werte geben zwar einen Hinweis auf die Größe der Oberfläche, ein direkter Zusammenhang zu den BET-Werten war jedoch nicht zu finden.

Die in 4.15. angegebenen Werte wurden mit einer vereinfachten BET-Methode (110) gemessen.

2.5. Anwendung der Ligandenfeldtheorie

Zur Untersuchung der Frage des innerkristallinen Eisens war es naheliegend, die Ergebnisse der Ligandenfeldtheorie (111) heranzuziehen. Aus bestimmten Parametern kann man mit Hilfe dieser Theorie feststellen, in welchem Koordinationszustand sich ein bestimmtes Ion (z.B. Fe^{2+} oder Fe^{3+}) befindet. So wäre es in unserem Fall möglich zu entscheiden, ob überhaupt Eisen im Gitter eingebaut ist, ob es 2- oder 3-wertig vorliegt und ob es in der Tetraeder- oder in der Oktaederschicht eingebaut ist.

Die dafür erforderlichen Parameter werden meist aus den im sichtbaren und UV-Bereich gemessenen optischen Spektren entnommen, wobei im allgemeinen im sichtbaren Bereich die innerionischen Elektronenübergänge des Zentralatoms zu erkennen sind, während im UV-Bereich die Charge - Transfer - Übergänge Ligand-Zentralatom oder Ligand-Ligand sowie Übergänge in einem Liganden beobachtet werden. Kaoline zeigen im Bereich des sichtbaren Lichts kein strukturiertes Spektrum (4.3.). Leider ließen sich auch aus dem UV-Spektrum nur Hinweise, aber keine konkreten Schlüsse gewinnen (40), wie in 1.3. näher erläutert.

Zu erwarten war dagegen, daß die Untersuchung mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie die erforderlichen Parameter liefern könnte, wenn es nur gelänge, die sich aus der Forderung nach einem Mindest-Fe-Gehalt pro Flächeneinheit und einer maximalen Schichtdicke ergebenden Schwierigkeiten zu überwinden.

Leider hatte der Verfasser keine Möglichkeit, entsprechende Untersuchungen durchzuführen. Trotzdem soll auf die Methodik etwas näher eingegangen werden, da die aus der Literatur bekannten Untersuchungen für diese Arbeit größte Bedeutung haben. Die Methode beruht auf der 1957 von R. L. MÖSSBAUER entdeckten Tatsache, daß Atomkerne in der Lage sind, bestimmte Resonanzfrequenzen von Gamma-Strahlen in einem sehr engen Frequenzbereich zu absorbieren und zu emittieren, und zwar ohne Rückstoß, was die Auswertung dieses Effekts für Spektralmessungen erst möglich macht.

Man kann also Absorptions- oder Emissionsmessungen durchführen. Wegen des sehr engen Frequenzbereichs, in dem Resonanz auftritt, können dicht beieinander liegende Energiezustände eines Kerns unterschieden werden.

Obwohl der Effekt an etwa 30 Isotopen beobachtet worden ist, wurden zu ausführlichen Untersuchungen bisher nur 2, nämlich Fe^{57} und Sn^{119} , verwendet.

Als Strahlungsquelle für die Messungen wird meist Co^{57} verwendet. Die Frequenz der Strahlung wird unter Ausnützung des Doppler-Effekts durch Bewegen des Emittors oder des Absorbers variiert. Nachdem die zur Ermittlung der Ligandenfeld-Parameter aus den gemessenen Spektren erforderlichen Daten an eisenreicheren Silikaten bereits gemessen worden waren (112 - 114, weitere Literatur in diesen Arbeiten), wurde Kaolinit von MACKENZIE (37) untersucht. Zur Untersuchung des gittergebundenen Eisens verwendete MACKENZIE die Probe als Absorber. Zur Messung war es erforderlich, mindestens 25 mg Eisen (mit natürlicher Isotopenverteilung) pro cm^2 Probenfläche zu haben. Der Fe-Gehalt der untersuchten Probe reichte nicht aus, um bei der üblichen Schichtdicke von 1 mm zu messen. Da jedoch die übrigen Gitterbestandteile ein vergleichsweise niedriges Atomgewicht haben, konnte mit einer Schichtdicke von 4 mm, die ausreichend war, noch eine genügende Auflösung der Spektren erhalten werden.

Aus den mit dieser Methode gemessenen Spektren schloß MACKENZIE, daß Fe (III) wahrscheinlich Al im Gitter isomorph ersetzt.

3. Untersuchung der Kaolinproben

3.1. Allgemeine Angaben über die Proben

Die Auswahl der Proben erfolgte, wie bereits einleitend erwähnt, nach technologischen Gesichtspunkten. Es wurden deshalb überwiegend Kaoline untersucht, die technisch eingesetzt werden, wobei der Bedeutung wegen die Kaoline für die Papierindustrie das größte Gewicht erhielten.

Aus Rohkaolinen im Labor geschlämmte Proben traten demgegenüber etwas zurück. Sie wurden mit einbezogen, um ein möglichst breites Spektrum unterschiedlicher Kaoline zu erhalten.

Bei diesen Auswahlkriterien ist es verständlich, wenn keine Kaoline zur Untersuchung kamen, die grobe Verunreinigungen oder größere Mengen stark färbender Mineralien enthielten. Auch organische Substanz (meist als Humus vorliegend) wurde nur bei einem Kaolin gefunden (Nr.32). Die Prüfung und Bestimmung erfolgte durch Oxidation mit Chromschwefelsäure (115).

Es wurden insgesamt 5 englische Kaoline (aus den Lagerstätten in Cornwall), 4 US-Kaoline (Georgia und South-Carolina), 9 deutsche Kaoline, 3 ungarische Kaoline, 1 australischer und 14 südamerikanische Kaoline untersucht. Die 12 Kaolinproben vom Rio Jari (Brasilien) wurden mit einbezogen, weil hier aufgrund eines umfangreichen Bohrprogramms die Möglichkeit bestand, Zusammenhänge an einer größeren Anzahl in der chemischen Zusammensetzung ähnlicher Proben zu untersuchen. Abgesehen davon war dieser Kaolin aufgrund seines vergleichsweise günstigen Weißgrades trotz hohen Eisen- und Titan-gehaltes besonders interessant.

Die Proben 29 bis 36 sind im Gegensatz zu den übrigen keine reinen Kaolinite. Sie wurden in die Untersuchung einbezogen, um festzustellen, inwieweit die für praktisch reine Kaolinite gewonnenen Ergebnisse auch für andere Kaoline gültig sind.

Spurenelemente wurden für viele Proben bestimmt, aber nur bei den letzten Proben angegeben.

Der Mangangehalt war für die englischen und US-Kaoline im Durchschnitt 0,005 %. Kupfer, Chrom und Blei lagen unter diesem Wert (Blei lag bei den meisten Proben unter der Nachweisgrenze).

Bei den Jari-Kaolinen konnte Mn, Cu, Cr und Pb mit den in 2.2.6. angegebenen Methoden nicht mehr erfaßt werden.

Da sich bei den geringen Gehalten an diesen Elementen kein Zusammenhang mit dem Weißgrad erkennen ließ, wurde auf exaktere Bestimmung und Angabe der Werte verzichtet.

Der Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE wurde nur für die letzten Proben berechnet, die größeren Mengen Illit und Quarz enthalten. Bei den meisten der anderen Proben ist der Glühverlust bei 700 °C, der für die Berechnung erforderlich ist, mit angegeben. Die Gehalte an Quarz und Illit sind jedoch so gering, daß eine Berechnung nicht mehr sinnvoll ist, da die Mengen bereits innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegen.

Röntgenbeugungsanalyse und elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden nicht an allen Proben durchgeführt. Bei den nicht untersuchten Proben können jedoch stets Analogieschlüsse von untersuchten Proben gezogen werden.

Bezeichnung und Herkunft der Kaolinproben

1	„China Clay Supreme“	England
2	„China Clay SPS“	England
3	„Dinkie Special“	England
4	„China Clay X 1“	England
5	„Berra – 80“	England
6	„Nuclay“	USA
7	„Lustra“	USA
8	„Kaowhite“	USA
9	„RC – 32“	USA
10	„FP 80“	Hirschau-Schnaittenbach
11	„K – 60“	Ungarn
12	X – 172 I	Ungarn
13	X – 172 II	Ungarn
14	I/52	Australien, Port Lincoln
15	X – 78	Brasilien
16	X – 179	Brasilien
17	20 – to	Brasilien, Rio Jari
18	Ch. III S	Brasilien, Rio Jari
19	BS 2D	Brasilien, Rio Jari
20	X – 145	Brasilien, Rio Jari
21	X – 224	Brasilien, Rio Jari
22	S – 21/3 A	Brasilien, Rio Jari
23	S – 21/3 B	Brasilien, Rio Jari
24	M / 65	Brasilien, Rio Jari
25	S – 18/12	Brasilien, Rio Jari
26	S – 20 I	Brasilien, Rio Jari
27	S – 22 II	Brasilien, Rio Jari
28	S – 23 V	Brasilien, Rio Jari
29	„Kaolin P“ I	Geisenheim/Rhein
30	„Kaolin P“ II	Geisenheim/Rhein
31	„Kaolin P“ III	Geisenheim/Rhein
32	„Kaolin O“	Oedingen bei Oberwinter
33	„Kaolin W 3“ I	Lohrheim bei Diez/Lahn
34	„Kaolin W 3“ II	Lohrheim bei Diez/Lahn
35	„Kaolin W 1“ I	Lohrheim bei Diez/Lahn
36	„Kaolin W 1“ II	Lohrheim bei Diez/Lahn
34		

3.2. Analysenergebnisse

Probe 1 "China Clay Supreme", sehr fein geschlämmter
englischer Kaolin (Streichkaolin), Handelsware

Chemische Analyse:

SiO ₂	45,5	%
Al ₂ O ₃	38,9	%
Fe ₂ O ₃	0,34	%
TiO ₂	0,04	%
CaO	0,37	%
MgO	0,13	%
Na ₂ O	0,14	%
K ₂ O	0,43	%
Glühverlust 1000 °	13,78	%
Glühverlust 700 °	13,14	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,032	%
T-Wert:	3,1	mval / 100 g
S-Wert:	1,1	mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

> 40	/μ	0 %
20 — 40	/μ	0 %
10 — 20	/μ	0 %
6,3 — 10	/μ	1 %
2 — 6,3	/μ	1 %
< 2	/μ	98 %

Röntgenanalyse: Kaolinit mit 1 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	89,0	%
R 457	88,5	%
Helligkeit Y	92,1	%
Farbort x	0,3148	
y	0,3210	
Gelbwert	6,8	

**Probe 2 „China Clay SPS“, fein geschlämmter englischer
Kaolin (Streichkaolin), Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂	46,7	%
Al ₂ O ₃	39,0	%
Fe ₂ O ₃	0,58	%
TiO ₂	0,04	%
CaO	0,22	%
MgO	0,13	%
Na ₂ O	0,05	%
K ₂ O	0,76	%
Glühverlust 1000 °	13,17	%
Glühverlust 700 °	13,11	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,042	%
T-Wert:	4,2 mval	/ 100 g
S-Wert:	1,3 mval	/ 100 g

Korngrößenverteilung:

> 40	/μ	0,04	%
20 — 40	/μ	0	%
10 — 20	/μ	0,5	%
6,3 — 10	/μ	0,5	%
2 — 6,3	/μ	22	%
< 2	/μ	77	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit 1 % Quarz und etwas Glimmer (Illit)

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	86,5	%
R 457	85,9	%
Helligkeit Y	90,2	%
Farbort x	0,3158	
y	0,3224	
Gelbwert	9,2	

**Probe 3 „Dinkie Special“, fein geschlämmter englischer
Kaolin (Streichkaolin), Handelsware**

Chemische Analyse:

• SiO ₂	46,0	%
Al ₂ O ₃	38,8	%
Fe ₂ O ₃	0,55	%
TiO ₂	0,01	%
CaO	0,12	%
MgO	0,12	%
Na ₂ O	0,08	%
K ₂ O	0,77	%
Glühverlust 1000 °	13,35	%
Glühverlust 700 °	12,99	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,039	%
T-Wert:	3,0 mval	/ 100 g
S-Wert:	1,8 mval	/ 100 g

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	0,01	%
20 – 40	/µ	0	%
10 – 20	/µ	0	%
6,3 – 10	/µ	0	%
2 – 6,3	/µ	20	%
≤ 2	/µ	80	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit ca. 2 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	87,5	%
R 457	86,8	%
Helligkeit Y	91,0	%
Farbort x	0,3149	
y	0,3225	
Gelbwert	8,4	

**Probe 4 „China Clay X 1“, geschlammter englischer
Kaolin, Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂	46,8	%
Al ₂ O ₃	38,0	%
Fe ₂ O ₃	0,73	%
TiO ₂	0,09	%
CaO	0,19	%
MgO	0,11	%
Na ₂ O	0,05	%
K ₂ O	1,49	%
Glühverlust 1000 °	12,61	%

Glühverlust 700 ° 11,52 %

Fe₂O₃ frei 0,048 %

T-Wert: 5,9 mval / 100 g

S-Wert: 4,9 mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

> 40 /μ	0,01	%
20 — 40 /μ	0	%
10 — 20 /μ	12	%
6,3 — 10 /μ	11	%
2 — 6,3 /μ	34	%
< 2 /μ	43	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit ca. 5 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	83,7	%
R 457	82,9	%
Helligkeit Y	87,6	%
Farbort x	0,316 ₀	
y	0,323 ₄	
Gelbwert	10,8	

**Probe 5 „Berra - 80“, geschlämmter englischer Kaolin,
Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂	45,4	%
Al ₂ O ₃	38,4	%
Fe ₂ O ₃	0,99	%
TiO ₂	nicht bestimmbar	
CaO	0,45	%
MgO	0,08	%
Na ₂ O	0,11	%
K ₂ O	1,59	%
Glühverlust 1000 °	12,43	%
Glühverlust 700 °	12,12	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,062	%

T-Wert: 3,8 mval / 100 g

S-Wert: 3,1 mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

> 40	/μ	0,1	%
20 — 40	/μ	2	%
10 — 20	/μ	9	%
6,3 — 10	/μ	10	%
2 — 6,3	/μ	33	%
< 2	/μ	46	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit ca. 3 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	79,8	%
R 457	79,0	%
Helligkeit Y	84,7	%
Farbort x	0,3173	
y	0,3242	
Gelbwert	13,8	

Probe 6 „Nuclay“, fein geschlämmter US-Kaolin
(Streichkaolin), enthält Dispergiermittel („predispersed“),
Handelsware

Chemische Analyse:

SiO ₂	44,5	%
Al ₂ O ₃	40,2	%
Fe ₂ O ₃	0,21	%
TiO ₂	1,04	%
CaO	0,05	%
MgO	0,07	%
Na ₂ O	0,13	%
K ₂ O	0,01	%
Glühverlust 1000 °	13,98	%
Glühverlust 700 °	13,46	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,019	%

T-Wert: 2,3 mval / 100 g

S-Wert: 0,7 mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

> 40	/μ	0,02	%
20 — 40	/μ	0	%
10 — 20	/μ	0	%
6,3 — 10	/μ	0	%
2 — 6,3	/μ	20	%
< 2	/μ	80	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit ca. 0,5 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	86,2	%
R 457	85,4	%
Helligkeit Y	90,3	%
Farbort x	0,3169	
y	0,3231	
Gelbwert	9,7	

**Probe 7 „Lustra“, fein geschlämmter US-Kaolin (Streichkaolin),
enthält Dispergiermittel („predispersed“), Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂	44,5	%
Al ₂ O ₃	38,2	%
Fe ₂ O ₃	0,21	%
TiO ₂	1,93	%
CaO	0,18	%
MgO	0,07	%
Na ₂ O	0,31	%
K ₂ O	0,02	%
Glühverlust 1000 °	13,89	%
Glühverlust 700 °	13,59	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,029	%

T-Wert:	3,5 mval	/	100 g
S-Wert:	1,4 mval	/	100 g

Korngrößenverteilung:

> 40	/μ	0,02	%
20 – 40	/μ	0	%
10 – 20	/μ	0	%
6,3 – 10	/μ	1	%
2 – 6,3	/μ	13	%
< 2	/μ	86	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	84,8	%
R 457	83,7	%
Helligkeit Y	89,4	%
Farbort x	0,3178	
y	0,3242	
Gelbwert	11,4	

**Probe 8 „Kaowhite“, fein geschlämmter US-Kaolin (Streichkaolin),
enthält Dispergiermittel (predispersed), Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂	44,8	%
Al ₂ O ₃	38,9	%
Fe ₂ O ₃	0,34	%
TiO ₂	0,88	%
CaO	0,34	%
MgO	nicht bestimmbar	
Na ₂ O	0,57	%
K ₂ O	0,30	%
Glühverlust 1000°	13,76	%
Glühverlust 700 °	13,63	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,010	%

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	0,002	%
20 — 40	/µ	0	%
10 — 20	/µ	0	%
6,3 — 10	/µ	1	%
2 — 6,3	/µ	6	%
< 2	/µ	93	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit Spuren von Glimmer (Illit)

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	86,4	%
R 457	85,5	%
Helligkeit Y	90,4	%
Farbort x	0,3167	
y	0,3232	
Gelbwert	10,8	

Probe 9 „RC – 32“, windgesichteter US-Kaolin, Handelsware

Chemische Analyse:

SiO ₂	44,2	%
Al ₂ O ₃	38,5	%
Fe ₂ O ₃	0,99	%
TiO ₂	2,06	%
CaO	0,20	%
MgO	0,14	%
Na ₂ O	0,10	%
K ₂ O	0,24	%
Glühverlust 1000 °	13,62	%
Glühverlust 700 °	13,32	%
Fe ₂ O ₃	0,101	%
T-Wert:	3,0 mval	/ 100 g
S-Wert:	1,7 mval	/ 100 g

Korngrößenverteilung:

> 40	/μ	1,41	%
20 – 40	/μ	0	%
10 – 20	/μ	0	%
6,3 – 10	/μ	1	%
2 – 6,3	/μ	9,5	%
< 2	/μ	88	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit einer Spur Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	78,8	%
R 457	77,5	%
Helligkeit Y	85,6	%
Farbort x	0,3236	
y	0,3275	
Gelbwert	19,0	

**Probe 10 „FP 80“, geschlämmter Kaolin aus der Lagerstätte
Hirschau-Schnaittenbach (Oberpfalz), Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂	49,8	%
Al ₂ O ₃	36,8	%
Fe ₂ O ₃	0,25	%
TiO ₂	0,32	%
CaO	0,14	%
MgO	0,10	%
Na ₂ O	0,08	%
K ₂ O	0,99	%
Glühverlust 1000 °	12,58	%
Glühverlust 700 °	12,15	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,041	%
T-Wert: 2,5 mval / 100 g		
S-Wert: 2,3 mval / 100 g		

Korngrößenverteilung:

> 40 /u	0,03	%
20 — 40 /u	2	%
10 — 20 /u	11	%
6,3 — 10 /u	12	%
2 — 6,3 /u	34	%
< 2 /u	41	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit ca. 6 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	80,3	%
R 457	79,4	%
Helligkeit Y	86,1	%
Farbort x	0,3197	
y	0,3261	
Gelbwert	13,3	

Probe 11 „K-60“, fein geschlämmter ungarischer Kaolin,
 von Mineralimpex Budapest, Lagerstätte nicht
 bekannt, wurde als Handelsware angeboten

Chemische Analyse:

SiO ₂	45,7	%
Al ₂ O ₃	36,3	%
Fe ₂ O ₃	3,22	%
TiO ₂	nicht bestimmbar	
CaO	0,28	%
MgO	0,16	%
Na ₂ O	0,04	%
K ₂ O	0,10	%
Glühverlust 1000 °	14,60	%
Glühverlust 700 °	14,14	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,174	%
T-Wert: 8,8 mval / 100 g		
S-Wert: 3,3 mval / 100 g		

Korngrößenverteilung:

> 40 /μ	0,03	%
20 – 40 /μ	0	%
10 – 20 /μ	0	%
6,3 – 10 /μ	0	%
2 – 6,3 /μ	15	%
< 2 /μ	85	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	86,7	%
R 457	86,1	%
Helligkeit Y	89,2	%
Farbort x	0,3137	
y	0,3211	
Gelbwert	6,5	

**Probe 12 X-172 I, Laborschlammung eines ungarischen Kaolins,
Lagerstätte nicht bekannt, ohne Dispergiermittel,
auf 40 /u gesiebt**

Chemische Analyse:

SiO ₂	46,4	%
Al ₂ O ₃	35,6	%
Fe ₂ O ₃	3,06	%
TiO ₂	0,01	%
CaO	0,27	%
MgO	0,18	%
Na ₂ O	0,05	%
K ₂ O	0,14	%
Glühverlust 1000 °	14,15	%
Glühverlust 700 °	13,72	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,086	%
T-Wert: 9,5 mval / 100 g		
S-Wert: 4,9 mval / 100 g		

Korngrößenverteilung:

20 — 40 /u	3	%
10 — 20 /u	15	%
6,3 — 10 /u	8	%
2 — 6,3 /u	33	%
< 2 /u	41	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	82,5	%
R 457	81,8	%
Helligkeit Y	86,5	%
Farbort x	0,3163	
y	0,3236	
Gelbwert	10,5	

**Probe 13 X – 172 II, Laborschlämmlung eines ungarischen Kaolins,
Lagerstätte nicht bekannt, mit Hilfe von Dispergiermitteln
durch Sedimentation auf Trennschnitt 5 / μ klassiert**

Chemische Analyse:

SiO ₂	45,0	%
Al ₂ O ₃	37,4	%
Fe ₂ O ₃	2,98	%
TiO ₂	0,05	%
CaO	0,42	%
MgO	0,10	%
Na ₂ O	0,36	%
K ₂ O	0,10	%
Glühverlust 1000 °	13,87	%
Glühverlust 700 °	13,65	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,093	%

Korngrößenverteilung:

20 – 40	/ μ	0	%
10 – 20	/ μ	0	%
6,3 – 10	/ μ	1	%
2 – 6,3	/ μ	42	%
< 2	/ μ	57	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	81,5	%
R 457	80,8	%
Helligkeit Y	84,4	%
Farbort x	0,314 ₁	
y	0,320 ₂	
Gelbwert	7,2	

Probe 14 I/52, Laborschlämmung eines australischen Kaolins

Lagerstätte nahe Port Lincoln, mit Hilfe von Dispergiermitteln durch Sedimentation auf Trennschnitt

2 /u klassiert

Chemische Analyse:

SiO ₂	44,0	%
Al ₂ O ₃	39,2	%
Fe ₂ O ₃	0,15	%
TiO ₂	1,17	%
CaO	0,22	%
MgO	0,04	%
Na ₂ O	0,11	%
K ₂ O	0,24	%
Glühverlust 1000 °	13,84	%
Glühverlust 700 °	13,52	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,050	%
T-Wert:	4,4	mval / 100 g
S-Wert:	3,2	mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

20 — 40	/u	0	%
10 — 20	/u	0	%
6,3 — 10	/u	0	%
2 — 6,3	/u	1	%
< 2	/u	99	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit einer Spur Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	85,1	%
R 457	84,4	%
Helligkeit Y	90,0	%
Farbort x	0,3160	
y	0,3231	
Gelbwert	11,2	

Probe 15 X – 78, Laborschlämmlung eines brasilianischen Kaolins,
Lagerstätte nicht bekannt, ohne Dispergiermittel,
auf 40 μ gesiebt

Chemische Analyse:

SiO ₂	46,1	%
Al ₂ O ₃	38,3	%
Fe ₂ O ₃	0,97	%
TiO ₂	0,68	%
CaO	0,05	%
MgO	nicht bestimmbar	
Na ₂ O	0,04	%
K ₂ O	0,04	%
Glühverlust 1000 °	13,75	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,018	%
T-Wert:	1,2	mval / 100 g
S-Wert:	0,3	mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

20 – 40 μ	9	%
10 – 20 μ	12	%
6,3 – 10 μ	11	%
2 – 6,3 μ	22	%
< 2 μ	46	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit ca. 1 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	86,0	%
R 457	85,3	%
Helligkeit Y	90,1	%
Farbort x	0,3170	
y	0,3227	
Gelbwert	9,8	

Probe 16 X – 179, Laborschlämmlung eines brasilianischen Kaolins, Lagerstätte nicht bekannt, mit Hilfe von Dispergiermitteln durch Sedimentation auf Trennschnitt 2 μ klassiert

Chemische Analyse:

SiO ₂	45,2	%
Al ₂ O ₃	38,2	%
Fe ₂ O ₃	0,65	%
TiO ₂	1,76	%
CaO	0,01	%
MgO	0,20	%
Na ₂ O	0,04	%
K ₂ O	0,04	%
Glühverlust 1000 °	14,15	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,110	%

Korngrößenverteilung:

20 – 40	μ	0	%
10 – 20	μ	0	%
6,3 – 10	μ	0	%
2 – 6,3	μ	1,5	%
< 2	μ	98,5	%

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	77,0	%
R 457	76,2	%
Helligkeit Y	84,3	%
Farbort x	0,3228	
y	0,3287	
Gelbwert	18,8	

Probe 17 20 to, Rohkaolin vom Rio Jari, in Messermühle aufgemahlen

Chemische Analyse:

SiO ₂	43,1	%
Al ₂ O ₃	39,0	%
Fe ₂ O ₃	1,98	%
TiO ₂	1,52	%
CaO	nicht bestimmbar	
MgO	0,45	%
Na ₂ O	0,14	%
K ₂ O	0,06	%
Glühverlust 1000 °	13,78	%
Fe ₂ O ₃ frei:	0,127	%

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	8	%
20 — 40	/µ	10	%
10 — 20	/µ	9	%
6,3 — 10	/µ	4	%
2 — 6,3	/µ	7	%
< 2	/µ	62	%

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	79,0	%
R 457	78,1	%
Helligkeit Y	83,0	%
Farbort x	0,3186	
y	0,3232	
Gelbwert	10,9	

Probe 18 Ch. III S, aus dem Rohkaolin 20 to (Nr.17) durch
 Schlammung im Technikumsmaßstab gewonnen, Klas-
 sierung auf Dekanter-Zentrifuge unter Einsatz von Dis-
 pergiermittel, zur Entwässerung in Filterpresse mit
 H_2SO_4 auf pH 4,0 eingestellt

Chemische Analyse:

SiO ₂	42,1	%
Al ₂ O ₃	39,9	%
Fe ₂ O ₃	1,83	%
TiO ₂	1,36	%
CaO	nicht bestimmbar	
MgO	0,39	%
Na ₂ O	0,31	%
K ₂ O	0,05	%
Glühverlust 1000 °	13,93	%
Glühverlust 700 °	13,20	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,054	%
T-Wert:	3,2 mval / 100 g	
S-Wert:	0 mval / 100 g	

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	0,01	%
20 — 40	/µ	0	%
10 — 20	/µ	0	%
6,3 — 10	/µ	0	%
2 — 6,3	/µ	1	%
< 2	/µ	99	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	83,8	%
R 457	83,0	%
Helligkeit Y	88,2	%
Farbort x	0,318g	
y	0,323g	
Gelbwert	11,0	

**Probe 19 BS 2D, Grobanteil aus dem Rohkaolin „20 to“ bei
Abschlammung des Feingutes „Ch. III S“ im Dekanter
(Technikum)**

Chemische Analyse:

SiO ₂	44,3	%
Al ₂ O ₃	38,5	%
Fe ₂ O ₃	2,00	%
TiO ₂	1,70	%
CaO	nicht bestimmbar	
MgO	0,39	%
Na ₂ O	0,06	%
K ₂ O	0,01	%
Glühverlust 1000 °	13,44	%
Glühverlust 700 °	12,90	%
Fe ₂ O ₃ frei:	0,144	%
T-Wert:	3,0	mval / 100 g
S-Wert:	1,9	mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	4,14	%
20 — 40	/µ	15	%
10 — 20	/µ	21	%
6,3 — 10	/µ	9	%
2 — 6,3	/µ	13	%
< 2	/µ	38	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit Spuren von Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	72,8	%
R 457	71,8	%
Helligkeit Y	76,5	%
Farbort x	0,3197	
y	0,3229	
Gelbwert	10,1	

**Probe 20 X – 145, feinstgeschlämmter Kaolin, Betriebs-
schlammung des Kaolins vom Rio Jari, Brasilien**

Chemische Analyse:

SiO ₂	45,1	%
Al ₂ O ₃	38,2	%
Fe ₂ O ₃	2,00	%
TiO ₂	1,12	%
CaO	0,14	%
MgO	0,03	%
Na ₂ O	0,15	%
K ₂ O	0,02	%
Glühverlust 1000 °	14,16	%
Glühverlust 700 °	13,76	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,044	%
T-Wert:	2,8 mval / 100 g	
S-Wert:	2,0 mval / 100 g	

Korngrößenverteilung:

> 40 /u	0,01	%
20 – 40 /u	0	%
10 – 20 /u	0	%
6,3 – 10 /u	0,5	%
2 – 6,3 /u	1,5	%
< 2 /u	98	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	82,9	%
R 457	81,9	%
Helligkeit Y	87,7	%
Farbort x	0,318 ₃	
y	0,324 ₀	
Gelbwert	11,6	

**Probe 21 X – 224, feinstgeschlämmter Kaolin, Betriebsschlammung
des Kaolins vom Rio Jari, Brasilien**

Chemische Analyse:

SiO ₂	45,0	%
Al ₂ O ₃	36,9	%
Fe ₂ O ₃	2,00	%
TiO ₂	1,12	%
CaO	0,05	%
MgO	0,29	%
Na ₂ O	0,10	%
K ₂ O	0,06	%
Glühverlust 1000 °	14,03	%
Glühverlust 700 °	13,43	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,036	%
T-Wert: 3,0 mval / 100 g		
S-Wert: 2,1 mval / 100 g		

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	0,01	%
20 – 40	/µ	0	%
10 – 20	/µ	0	%
6,3 – 10	/µ	0	%
2 – 6,3	/µ	1	%
< 2	/µ	99	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	85,0	%
R 457	83,6	%
Helligkeit Y	88,7	%
Farbort x	0,3182	
y	0,3235	
Gelbwert	11,4	

**Probe 22 S – 21/3 A, Laborschlämmlung einer Kaolinprobe vom
Rio Jari, Brasilien; Rohkaolin auf ca. 1 mm gebrochen,
mit Propellerrührer aufgeschlämmt und auf 40 μ gesiebt**

Chemische Analyse:

SiO ₂	44,8	%
Al ₂ O ₃	38,3	%
Fe ₂ O ₃	1,92	%
TiO ₂	0,66	%
CaO	0,09	%
MgO	0,03	%
Na ₂ O	0,01	%
K ₂ O	0,02	%
Glühverlust 1000 °	14,00	%
Glühverlust 700 °	13,60	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,043	%
T-Wert:	2,2	mval / 100 g
S-Wert:	2,0	mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

20 – 40 μ	11	%
10 – 20 μ	13	%
6.3 – 10 μ	4	%
2 – 6,3 μ	8	%
< 2 μ	64	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	83,1	%
R 457	82,4	%
Helligkeit Y	87,7	%
Farbort x	0,318 ₄	
y	0,324 ₃	
Gelbwert	12,1	

Probe 23 S – 21/3 B, Laborschlammung: der bei der Schlammung der Probe S 21/3 A angefallene Rückstand > 40 μ wurde in einer Porzellankugelmühle 17 Stunden lang naß gemahlen und danach abermals auf 40 μ abgesiebt

Chemische Analyse:

SiO ₂	44,2	%
Al ₂ O ₃	38,3	%
Fe ₂ O ₃	2,10	%
TiO ₂	1,23	%
CaO	0,01	%
MgO	0,04	%
Na ₂ O	0,01	%
K ₂ O	0,04	%
Glühverlust 1000 °	13,80	%
Glühverlust 700 °	13,35	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,080	%
T-Wert:	2,0	mval / 100 g
S-Wert:	2,0	mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

20 – 40 μ	6	%
10 – 20 μ	5	%
6,3 – 10 μ	4	%
2 – 6,3 μ	11	%
< 2 μ	74	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	80,3	%
R 457	79,6	%
Helligkeit Y	84,8	%
Farbort x	0,3192	
y	0,3241	
Gelbwert	12,8	

Probe 24 M / 65, Grobanteil aus Laborschlammung von Rohkaolin vom Rio Jari, Brasilien; unter Verwendung von Dispergiermitteln wurde nach Absiebung auf 40 μ der Grobanteil durch Sedimentation vom Feinanteil getrennt

Chemische Analyse:

SiO ₂	51,8	%
Al ₂ O ₃	32,5	%
Fe ₂ O ₃	1,70	%
TiO ₂	1,45	%
CaO	0,01	%
MgO	0,10	%
Na ₂ O	0,09	%
K ₂ O	0,04	%
Glühverlust 1000 °	11,90	%
Glühverlust 700 °	11,40	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,177	%
T-Wert: 5,5 mval / 100 g		
S-Wert: 5,5 mval / 100 g		

Korngrößenverteilung:

20 — 40 μ	10	%
10 — 20 μ	32	%
6,3 — 10 μ	12	%
2 — 6,3 μ	10	%
< 2 μ	36	%

Röntgenanalyse: Kaolinit mit ca. 10 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	72,9	%
R 457	72,0	%
Helligkeit Y	77,5	%
Farbort x	0,321 ₀	
y	0,325 ₀	
Gelbwert	14,0	

Probe 25 S – 18/12, Laborschlämzung einer Rohkaolin-Probę vom
Rio Jari, Brasilien, mit Hilfe von Dispergiermitteln durch
Sedimentation auf Trennschnitt 2 /u klassiert

Chemische Analyse:

SiO ₂	43,6	%
Al ₂ O ₃	38,5	%
Fe ₂ O ₃	1,91	%
TiO ₂	1,10	%
CaO	0,02	%
MgO	0,05	%
Na ₂ O	0,21	%
K ₂ O	0,02	%
Glühverlust 1000 °	13,75	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,034	%
T-Wert:	3,5	mval / 100 g
S-Wert:	1,2	mval / 100 g

Korngrößenverteilung:

20 – 40	/u	0	%
10 – 20	/u	0	%
6,3 – 10	/u	0	%
2 – 6,3	/u	1,5	%
< 2	/u	98,5	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	85,2	%
R 457	84,4	%
Helligkeit Y	89,0	%
Farbort x	0,3170	
y	0,3228	
Gelbwert	9,8	

Probe 26 S – 20 I, Laborschlämmung einer Rohkaolin-Probe vom Rio Jari, Brasilien, mit Hilfe von Dispergiermitteln durch Sedimentation auf Trennschnitt 5 /u klassiert

Chemische Analyse:

SiO ₂	42,6	%
Al ₂ O ₃	39,4	%
Fe ₂ O ₃	2,01	%
TiO ₂	1,38	%
CaO	0,05	%
MgO	0,09	%
Na ₂ O	0,23	%
K ₂ O	0,05	%
Glühverlust 1000 °	13,76	%
Glühverlust 700 °	13,07	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,150	%
T-Wert: 6,5 mval / 100 g		
S-Wert: 1,7 mval / 100 g		

Korngrößenverteilung:

20	– 40	/u	0	%
10	– 20	/u	0	%
6.3	– 10	/u	1	%
2	– 6,3	/u	4	%
	2	/u	95	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	76,9	%
R 457	75,2	%
Helligkeit Y	81,9	%
Farbort x	0,3234	
y	0,3228	
Gelbwert	13,0	

Probe 27 S – 22 II, Laborschlammung einer Rohkaolin-Probe vom Rio Jari, Brasilien, mit Hilfe von Dispergiermitteln durch Sedimentation auf Trennschnitt 2 μ klassiert

Chemische Analyse:

SiO ₂	40,8	%
Al ₂ O ₃	40,6	%
Fe ₂ O ₃	1,92	%
TiO ₂	1,14	%
CaO	0,01	%
MgO	0,75	%
Na ₂ O	0,26	%
K ₂ O	0,04	%
Glühverlust 1000 °	13,78	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,047	%

Korngrößenverteilung:

20 – 40 μ	0	%
10 – 20 μ	0	%
6,3 – 10 μ	0	%
2 – 6,3 μ	0	%
< 2 μ	100	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	84,5	%
R 457	83,6	%
Helligkeit Y	89,5	%
Farbort x	0,3189	
y	0,3245	
Gelbwert	12,7	

Probe 28 S — 23 V, Laborschlammung einer Rohkaolin—Probe vom Rio Jari, Brasilien, mit Hilfe von Dispergiermitteln durch Sedimentation auf Trennschnitt 2 /u klassiert

Chemische Analyse:

SiO ₂	42,3	%
Al ₂ O ₃	40,4	%
Fe ₂ O ₃	1,75	%
TiO ₂	0,39	%
CaO	0,10	%
MgO	0,10	%
Na ₂ O	0,27	%
K ₂ O	0,02	%
Glühverlust 1000 °	13,79	%
Glühverlust 700 °	13,00	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,032	%

Korngrößenverteilung:

20 — 40 /u	0	%
10 — 20 /u	0	%
6,3 — 10 /u	0	%
2 — 6,3 /u	0	%
< 2 /u	100	%

Röntgenanalyse: Kaolinit

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	87,4	%
R 457	86,8	%
Helligkeit Y	90,4	%
Farbort x	0,315 ₆	
y	0,322 ₁	
Gelbwert	7,7	

Probe 29 „Kaolin P“ I, geschlämmter Kaolin aus Geisenheim/Rhein
Handelsware

Chemische Analyse:

SiO ₂	61,6	%
Al ₂ O ₃	24,8	%
Fe ₂ O ₃	1,75	%
TiO ₂	0,04	%
CaO	0,27	%
MgO	0,19	%
Na ₂ O	0,10	%
K ₂ O	5,40	%
Glühverlust 1000 °	5,51	%
Glühverlust 700 °	5,05	%
CuO	0,007	%
Cr ₂ O ₃	0,004	%
PbO	0,0005	%
MnO	0,048	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,121	%

Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE:

Kaolinit	23	%
Illit	41	%
Quarz	36	%

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	0,10	%
20 — 40	/µ	2	%
10 — 20	/µ	22	%
6,3 — 10	/µ	16	%
2 — 6,3	/µ	41	%
< 2	/µ	19	%

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	68,6	%
R 457	66,8	%
Helligkeit Y	79,4	%
Farbort x	0,329 ₁	
y	0,338 ₀	
Gelbwert	38,7	

**Probe 30 „Kaolin P“ II, geschlämmter Kaolin aus Geisenheim/Rhein,
Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂	58,8	%
Al ₂ O ₃	26,3	%
Fe ₂ O ₃	1,98	%
TiO ₂	0,10	%
CaO	0,28	%
MgO	0,81	%
Na ₂ O	0,06	%
K ₂ O	5,30	%
Glühverlust 1000 °	6,19	%
Glühverlust 700 °	5,95	%
CuO	0,005	%
Cr ₂ O ₃	0,006	%
PbO	0,008	%
MnO	0,040	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,114	%

Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE:

Kaolinit	30	%
Illit	38	%
Quarz	32	%

Korngrößenverteilung:

> 40 /µ	0,12	%
20 – 40 /µ	3,5	%
10 – 20 /µ	13,5	%
6,3 – 10 /µ	25	%
2 – 6,3 /µ	38,5	%
≤ 2 /µ	19,5	%

Röntgenanalyse: 55 % Illit, 25 % Kaolinit, 20 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	70,2	%
R 457	68,3	%
Helligkeit Y	80,5	%
Farbort x	0,3283	
y	0,3372	
Gelbwert	36,2	

**Probe 31 „Kaolin P“ III, geschlämmter Kaolin aus Geisenheim/Rhein
Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂		58,6	%
Al ₂ O ₃		26,0	%
Fe ₂ O ₃		1,97	%
TiO ₂		0,13	%
CaO		0,33	%
MgO		1,03	%
Na ₂ O		0,53	%
K ₂ O		5,33	%
Glühverlust 1000 °		5,72	%
Glühverlust 700 °	5,31		%
Fe ₂ O ₃ frei	0,128		%

Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE:

Kaolinit	24	%
Illit	44	%
Quarz	32	%

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	0,03	%
20 — 40	/µ	2	%
10 — 20	/µ	20	%
6,3 — 10	/µ	15,5	%
2 — 6,3	/µ	40,5	%
< 2	/µ	22	%

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	67,5	%
R 457	67,1	%
Helligkeit Y	79,2	%
Farbort x	0,3276	
y	0,3360	
Gelbwert	35,9	

**Probe 32 „Kaolin O“, geschlämmter Kaolin aus Oedingen bei Oberwinter,
Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂		60,6	%
Al ₂ O ₃		26,1	%
Fe ₂ O ₃		0,91	%
TiO ₂		1,16	%
CaO		0,60	%
MgO		0,44	%
Na ₂ O		0,26	%
K ₂ O		3,73	%
Glühverlust 1000 °		5,73	%
Glühverlust 700 °	5,63	%	
Kohlenstoff	0,08	%	
CuO	0,013	%	
Cr ₂ O ₃	0,007	%	
PbO	0,0005	%	
MnO	0,001	%	
Fe ₂ O ₃ frei	0,121	%	
T-Wert:	5,0 mval / 100 g		
S-Wert:	4,0 mval / 100 g		

Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE;

Kaolinit	27	%
Illit	41	%
Quarz	32	%

Korngrößenverteilung:

> 40	/μ	0,25	%
20 – 40	/μ	7	%
10 – 20	/μ	17	%
6,3 – 10	/μ	12	%
2 – 6,3	/μ	22	%
< 2	/μ	42	%

Röntgenanalyse: 60 % Illit , 15 % Kaolinit, 25 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	54,9	%
R 457	54,1	%
Helligkeit Y	58,4	%
Farbort x	0,319 ₁	
y	0,325 ₁	
Gelbwert	13,8	

Probe 33 „Kaolin W 3'' I, geschlämmter Kaolin aus Lohrheim bei
Diez, Handelsware

Chemische Analyse:

SiO ₂	51,9	%
Al ₂ O ₃	32,2	%
Fe ₂ O ₃	1,85	%
TiO ₂	1,15	%
CaO	0,02	%
MgO	0,77	%
Na ₂ O	0,23	%
K ₂ O	6,99	%
Glühverlust 1000 °	6,38	%
Glühverlust 700 °	6,14	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,213	%
T-Wert: 4,4	mval / 100 g	
S-Wert: 4,2	mval / 100 g	

Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE:

Kaolinit	25	%
Illit	59	%
Quarz	16	%

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	0,07	%
20 - 40	/µ	2	%
10 - 20	/µ	2	%
6,3 - 10	/µ	6	%
2 - 6,3	/µ	22	%
< 2	/µ	68	%

Röntgenanalyse: 75 % Illit, 15 % Kaolinit, 10 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	72,2	%
R 457	70,8	%
Helligkeit Y	84,0	%
Farbort x	0,3276	
y	0,3384	
Gelbwert	34,8	

**Probe 34 „Kaolin W 3“ II, geschlämmter Kaolin aus Lohrheim
bei Diez, Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂	53,0	%
Al ₂ O ₃	31,9	%
Fe ₂ O ₃	1,49	%
TiO ₂	0,69	%
CaO	0,34	%
MgO	0,69	%
Na ₂ O	0,22	%
K ₂ O	5,66	%
Glühverlust 1000 °	6,43	%
Glühverlust 700 °	6,09	%
Fe ₂ O ₃ frei	0,236	%

Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE:

Kaolinit	24	%
Illit	59	%
Quarz	17	%

Korngrößenverteilung:

> 40	/µ	0,06	%
20 — 40	/µ	3	%
10 — 20	/µ	7,5	%
6,3 — 10	/µ	6,5	%
2 — 6,3	/µ	26	%
< 2	/µ	57	%

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	71,4	%
R 457	69,9	%
Helligkeit Y	82,6	%
Farbort x	0,328g	
y	0,336g	
Gelbwert	33,8	

Probe 35 „Kaolin W 1“ I, geschlämmter Kaolin aus Lohrheim
bei Diez, Handelsware

Chemische Analyse:

SiO ₂		52,9	%
Al ₂ O ₃		30,4	%
Fe ₂ O ₃		1,42	%
TiO ₂		1,12	%
CaO		0,36	%
MgO		0,64	%
Na ₂ O		0,24	%
K ₂ O		6,75	%
Glühverlust 1000 °		5,90	%
Glühverlust 700 °	5,70		%
CuO	0,008		%
Cr ₂ O ₃	0,011		%
PbO	0,005		%
MnO	0,004		%
Fe ₂ O ₃ frei	0,211		%

T-Wert: 4,0 mval / 100 g

S-Wert: 4,0 mval / 100 g

Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE:

Kaolinit	23	%
Illit	56	%
Quarz	21	%

Korngrößenverteilung:

> 40	/μ	0,17	%
20 — 40	/μ	2	%
10 — 20	/μ	12	%
6,3 — 10	/μ	7	%
2 — 6,3	/μ	19	%
< 2	/μ	60	%

Röntgenanalyse: 75 % Illit, 15 % Kaolinit, 10 % Quarz

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	70,9	%
R 457	69,3	%
Helligkeit Y	82,4	%
Farbort x	0,3275	
y	0,3386	
Gelbwert	35,0	

**Probe 36 „Kaolin W 1“ II, geschlämmter Kaolin aus Lohrheim
bei Diez, Handelsware**

Chemische Analyse:

SiO ₂		54,9	%
Al ₂ O ₃		28,3	%
Fe ₂ O ₃		1,39	%
TiO ₂		0,97	%
CaO		0,20	%
MgO		0,73	%
Na ₂ O		0,24	%
K ₂ O		6,69	%
Glühverlust 1000 °		5,77	%
Glühverlust 700 °	5,47		%
CuO	0,014		%
Cr ₂ O ₃	0,002		%
PbO	0,002		%
MnO	0,003		%
Fe ₂ O ₃	0,219		%

Mineralbestand nach HOFMANN und HAAKE:

Kaolinit	23	%
Illit	51	%
Quarz	26	%

Korngrößenverteilung:

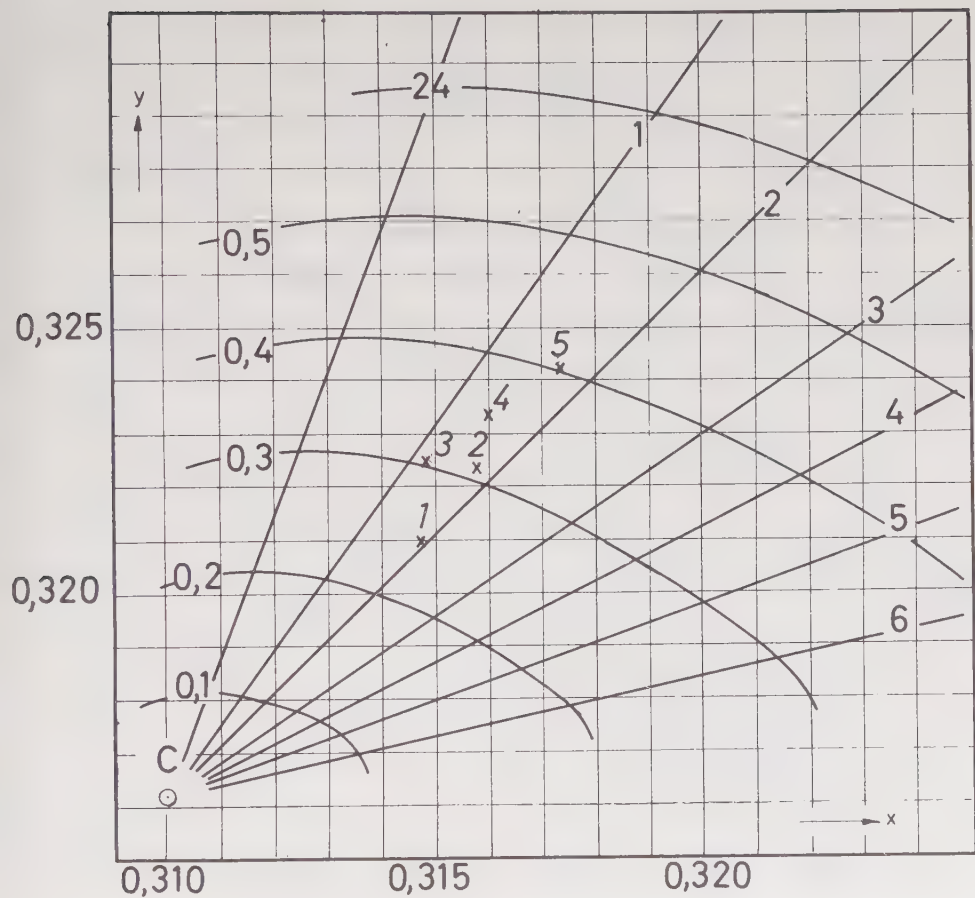
> 40	/µ	0,21	%
20 — 40	/µ	5,5	%
10 — 20	/µ	18,5	%
6,3 — 10	/µ	10,5	%
2 — 6,3	/µ	18	%
< 2	/µ	47,5	%

Remissionsmessungen:

Weißgrad R 46	71,1	%
R 457	68,5	%
Helligkeit Y	80,8	%
Farbort x	0,329 ₀	
y	0,337 ₀	
Gelbwert	34,4	

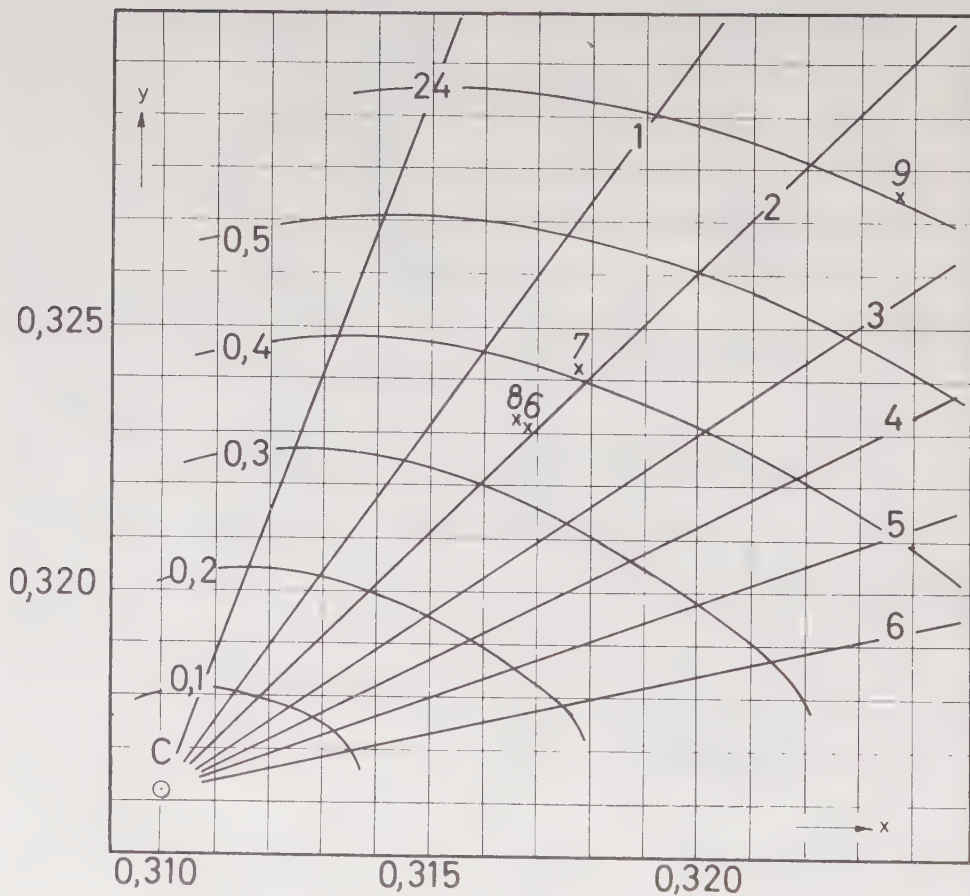
PROBEN 1 - 5

Normfarbtafel (Ausschnitt)



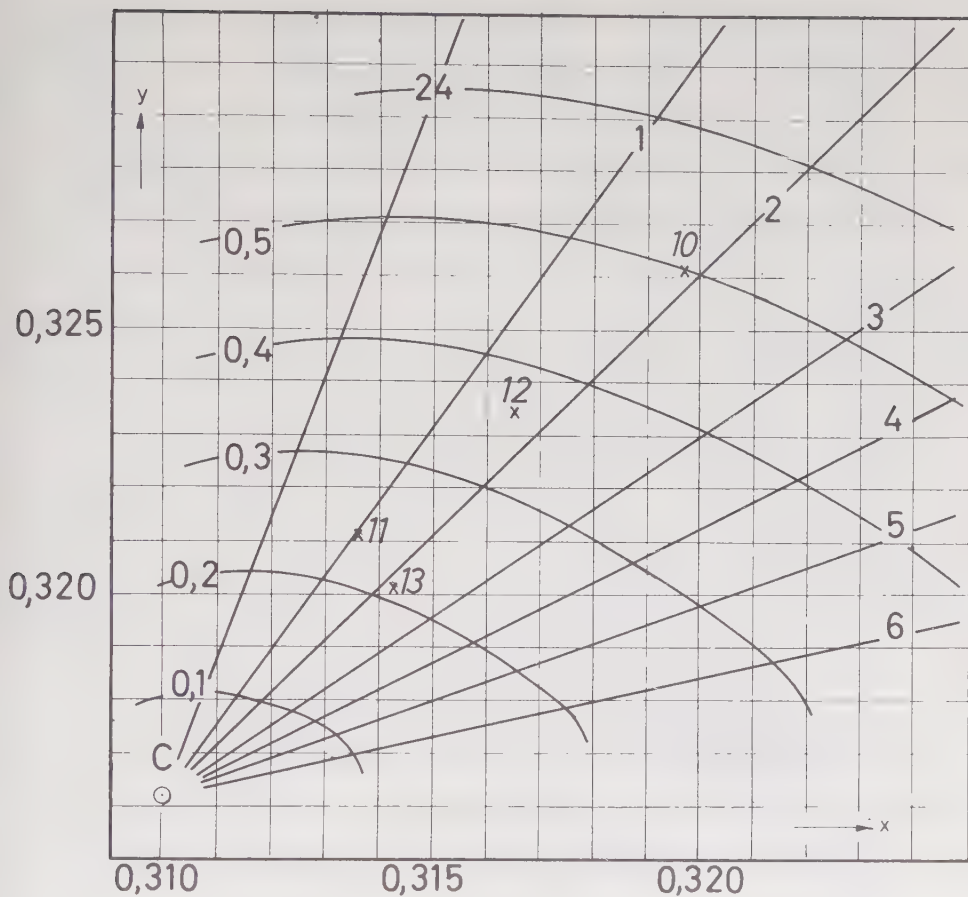
PROBEN 6-9

Normfarbtafel (Ausschnitt)



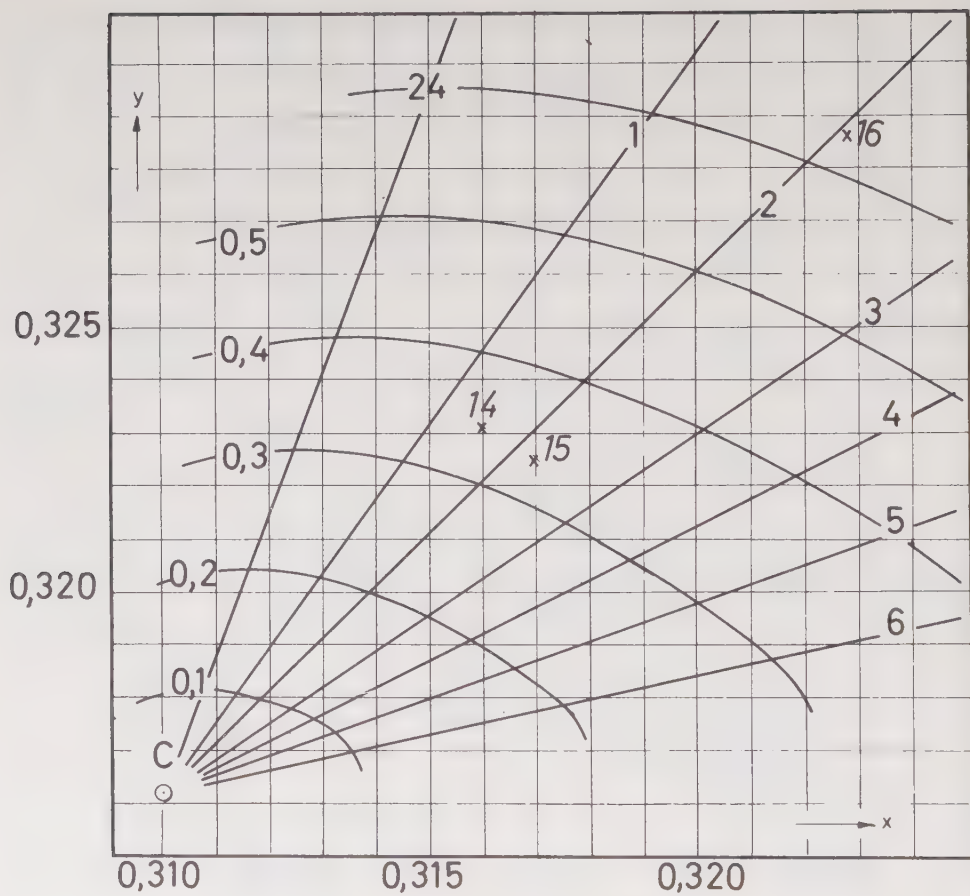
PROBEN 10 - 13

Normfarbtafel (Ausschnitt)

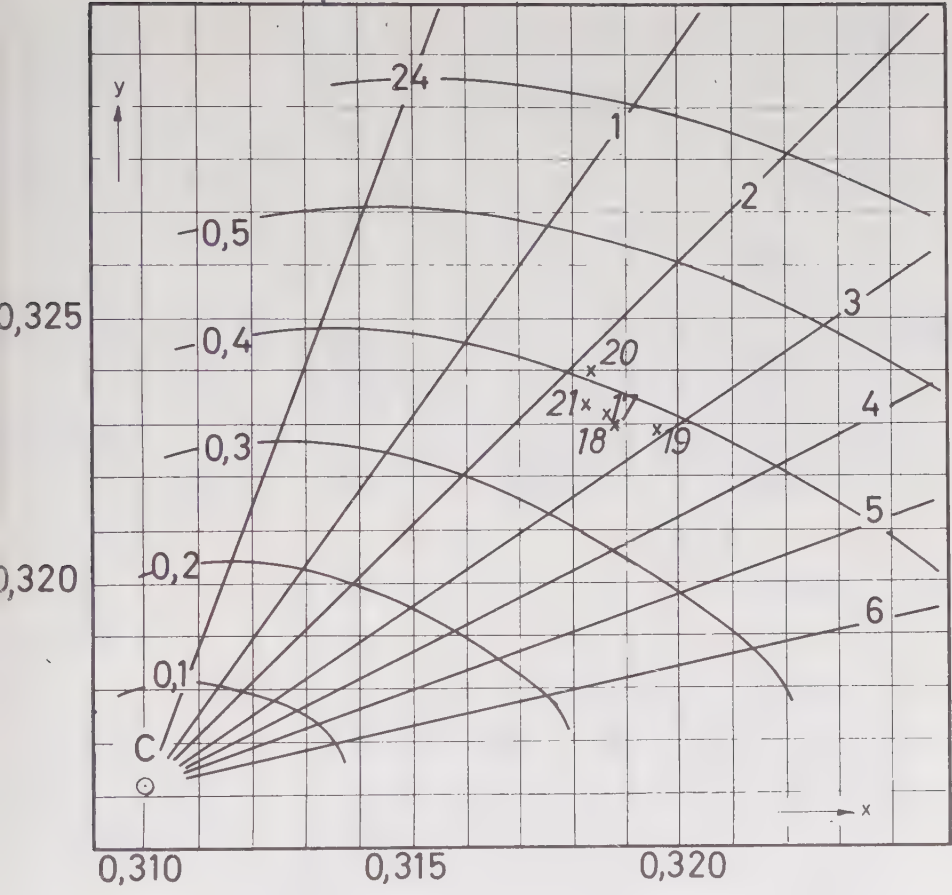


PROBEN 14 - 16

Normfarbtafel (Ausschnitt)

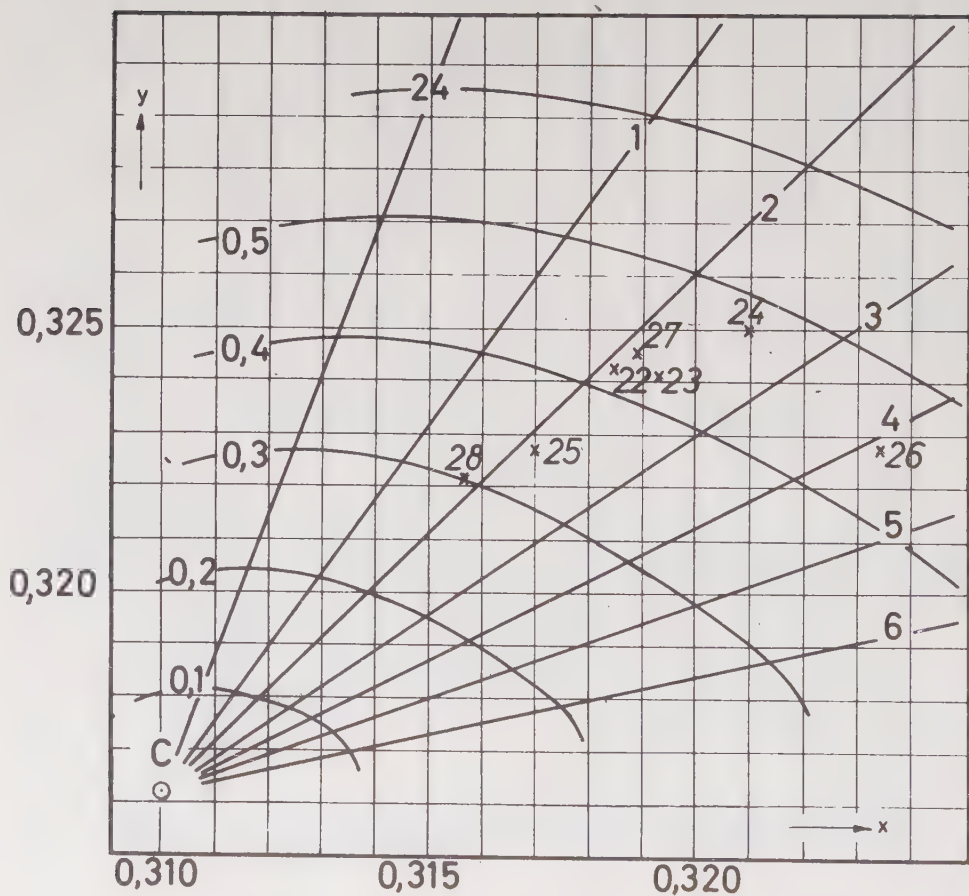


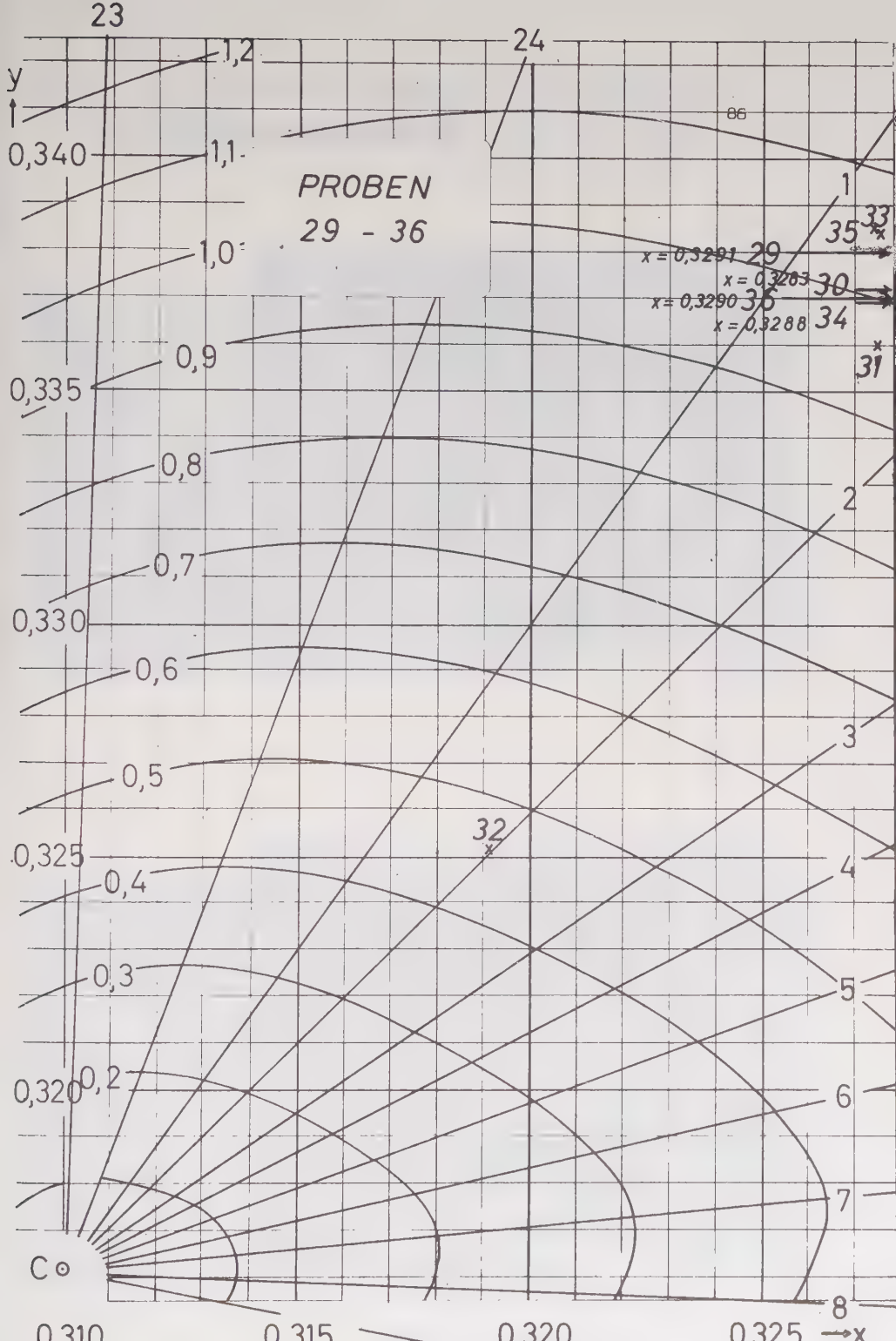
Normfarbtafel (Ausschnitt)



PROBEN 22-28

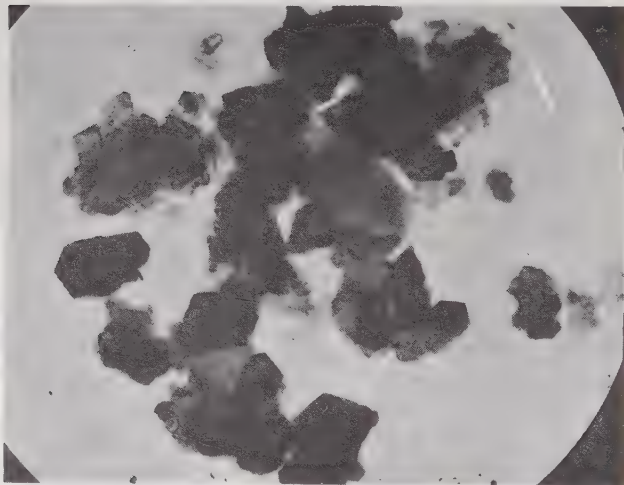
Normfarbtafel (Ausschnitt)



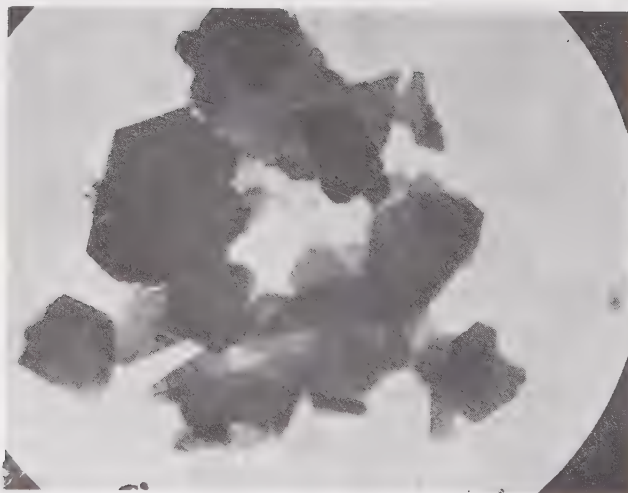


3.4. Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Probe 1 „China Clay Supreme“, sehr fein geschlämmter englischer Kaolin
(Streichkaolin), Handelsware

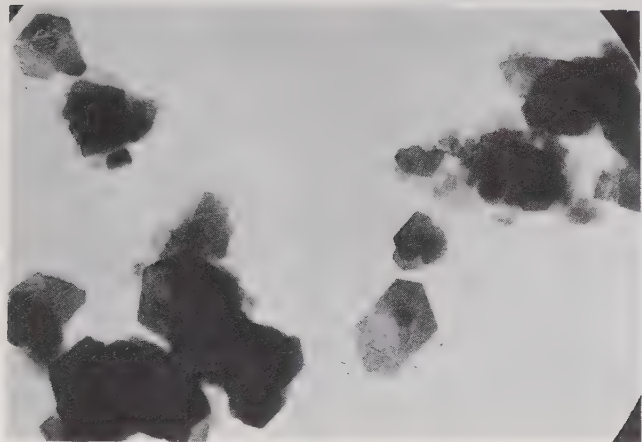


12 000 : 1

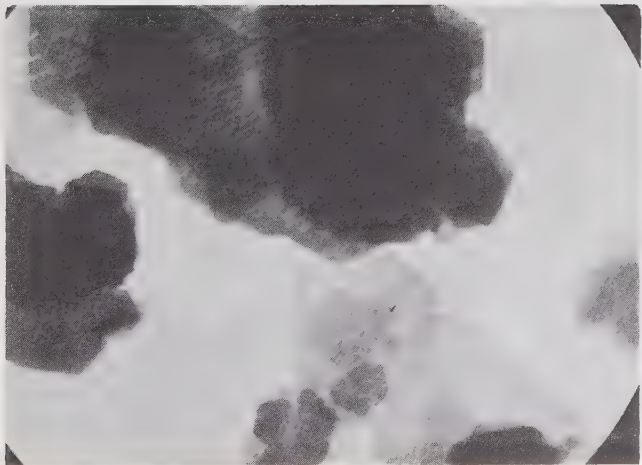


24 000 : 1

**Probe 2 „China Clay SPS“, fein geschlämmter englischer Kaolin
(Streichkaolin), Handelsware**

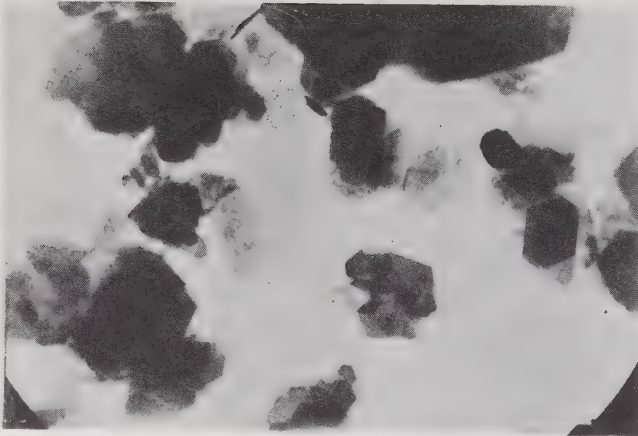


12 000 : 1

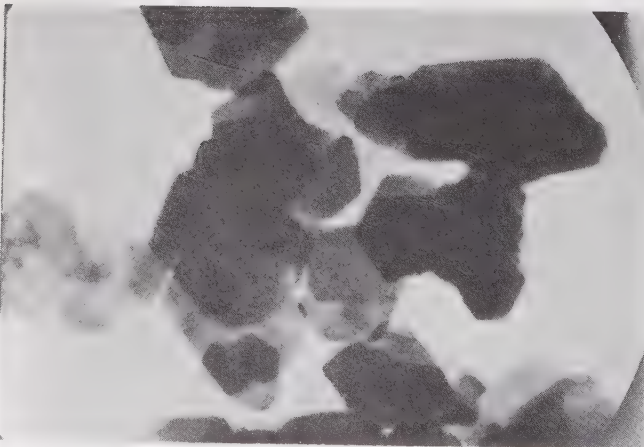


24 000 : 1

**Probe 3 „Dinkie Special“, fein geschlämmter englischer Kaolin
(Streichkaolin), Handelsware**

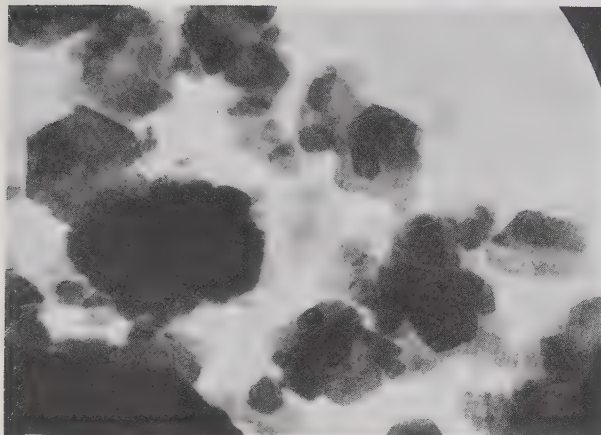


12 000 : 1

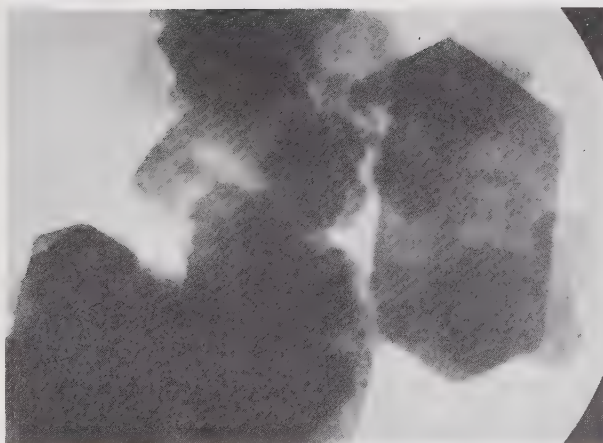


24 000 : 1

**Probe 4 „China Clay X 1“, geschlämmter englischer Kaolin,
Handelsware**

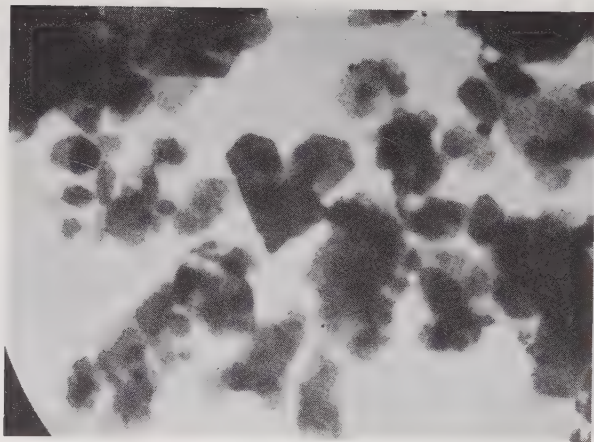


12 000 : 1

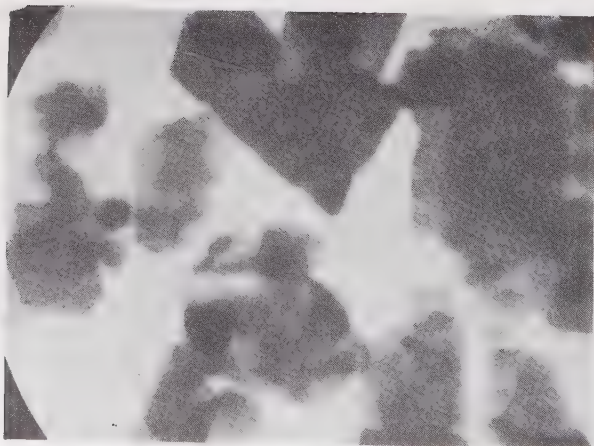


24 000 : 1

Probe 5 „Berra - 80“, geschlammter englischer Kaolin, Handelsware

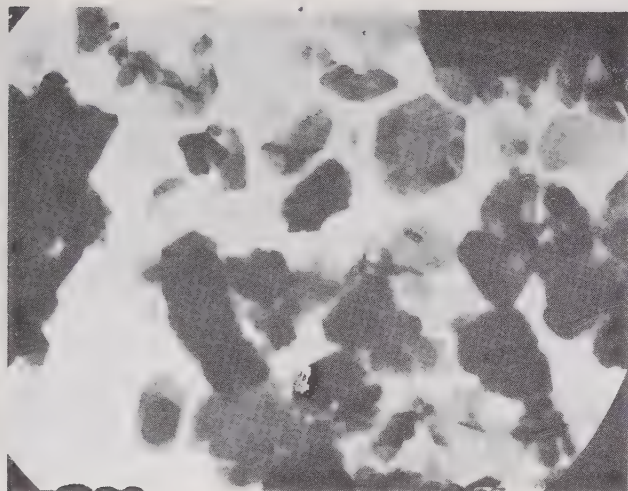


12 000 : 1

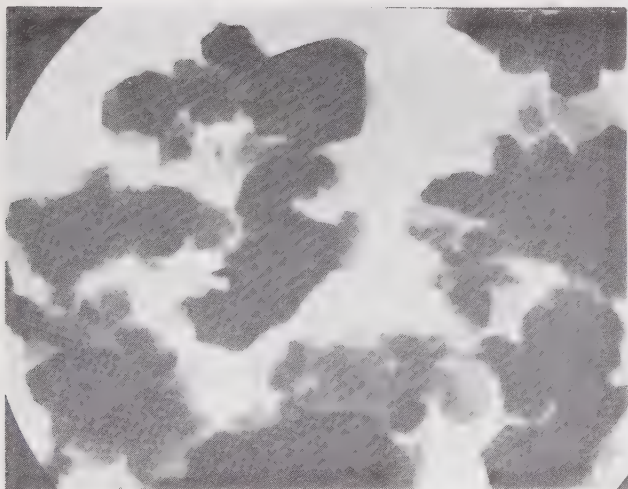


24 000 : 1

Probe 6 „Nuclay“, fein geschlämmter US-Kaolin (Streichkaolin),
enthält Dispergiermittel („predispersed“), Handelsware

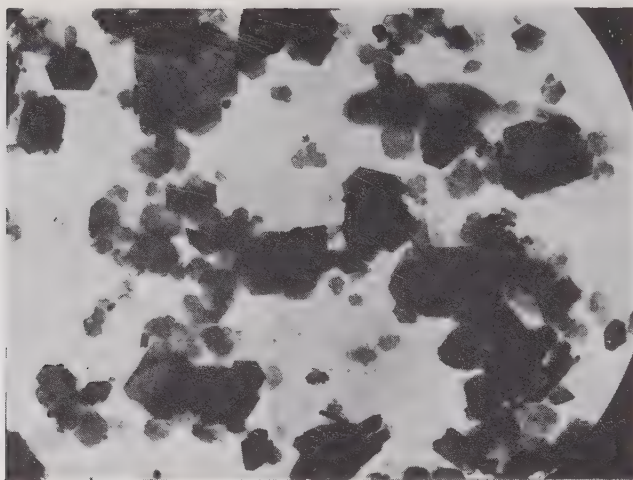


12 000 : 1

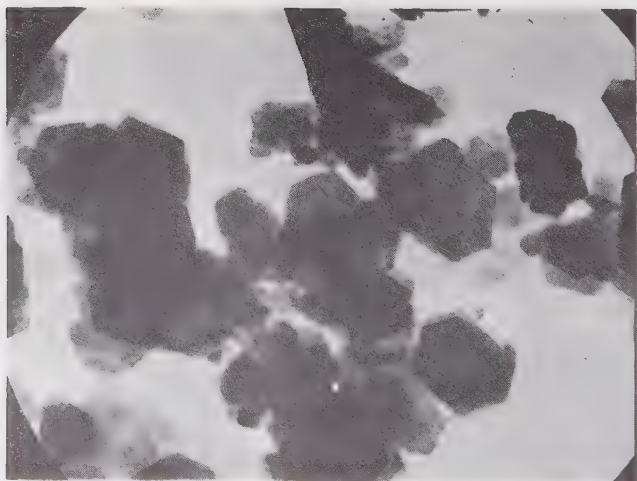


24 000 : 1

Probe 7 „Lustra“, fein geschlämmter US-Kaolin (Streichkaolin),
enthält Dispergiermittel („predispersed“), Handelsware

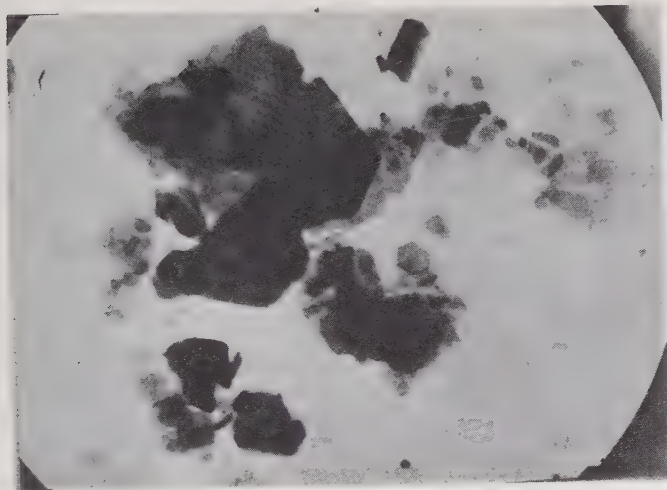


12 000 : 1



24 000 : 1

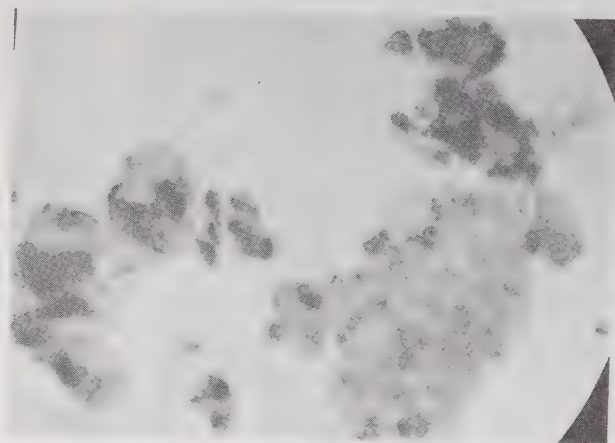
Probe 8 „Kaowhite“, fein geschlämmter US-Kaolin (Streichkaolin),
enthält Dispergiermittel („predispersed“), Handelsware



12 000 : 1



24 000 : 1

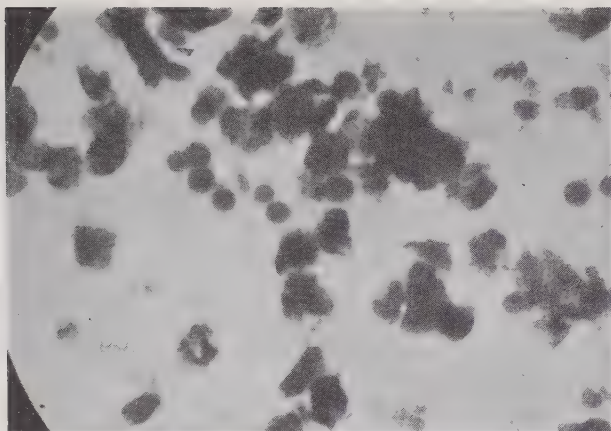


12 000 : 1

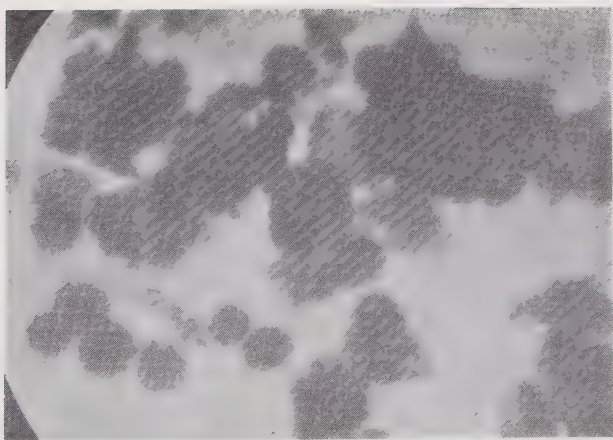


24 000 : 1

**Probe 10 „FP 80“, geschlämmter Kaolin aus der Lagerstätte Hirschau-
Schnaittenbach (Oberpfalz), Handelsware**

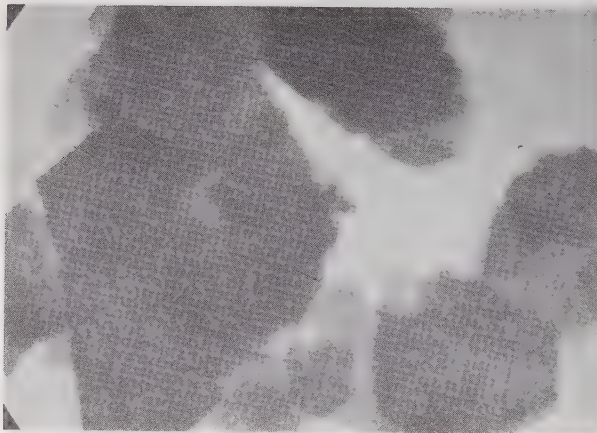


12 000 : 1

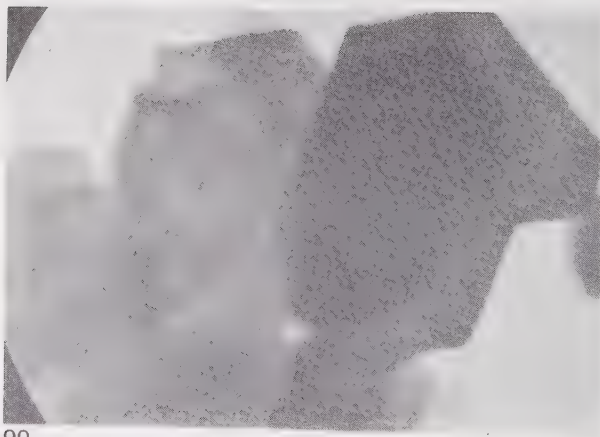


24 000 : 1

Probe 11 „K - 60“, fein geschlammter ungarischer Kaolin, von Mineralimpex
Budapest, Lagerstätte nicht bekannt,
wurde als Handelsware angeboten

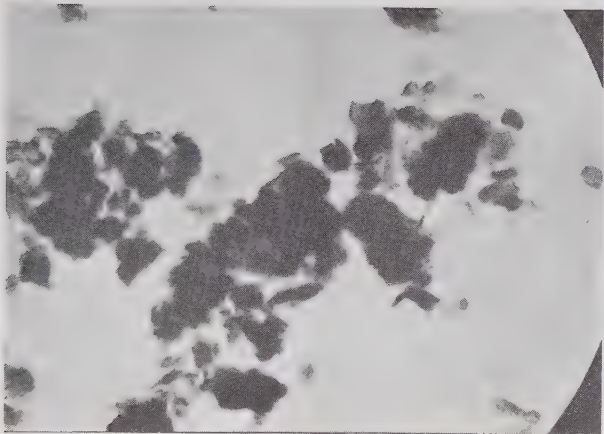


12 000 : 1

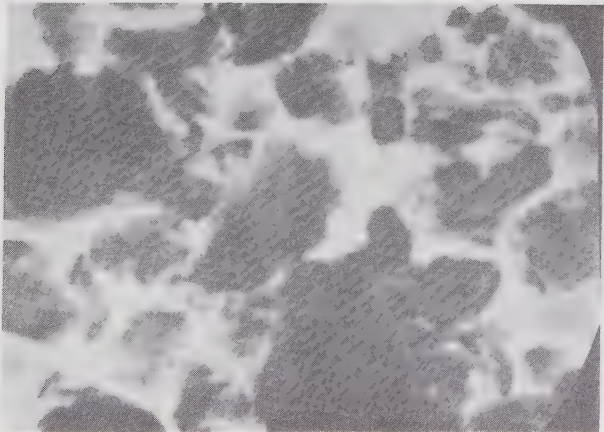


24 000 : 1

Probe 12 X - 172 I, Laborschlämmlung eines ungarischen Kaolins, Lagerstätte
nicht bekannt, ohne Dispergiermittel, auf 40 /u abgesiebt

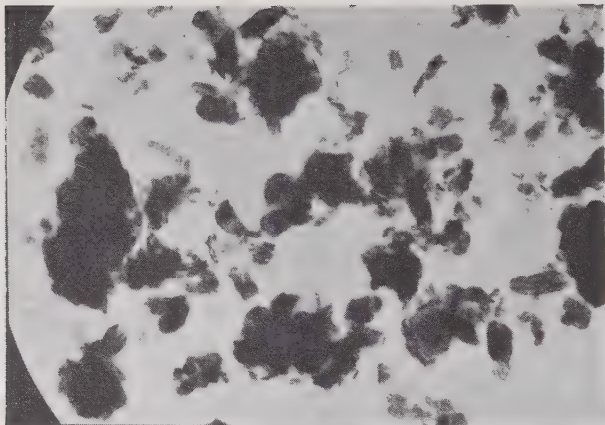


12 000 : 1

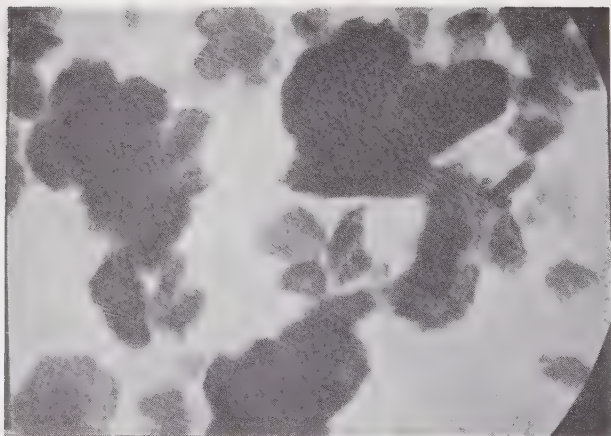


24 000 : 1

Probe 13 X - 172 II, Laborschlämmlung eines ungarischen Kaolins, Lagerstätte nicht bekannt, mit Hilfe von Dispergiermitteln durch Sedimentation auf Trennschnitt 5 μ klassiert

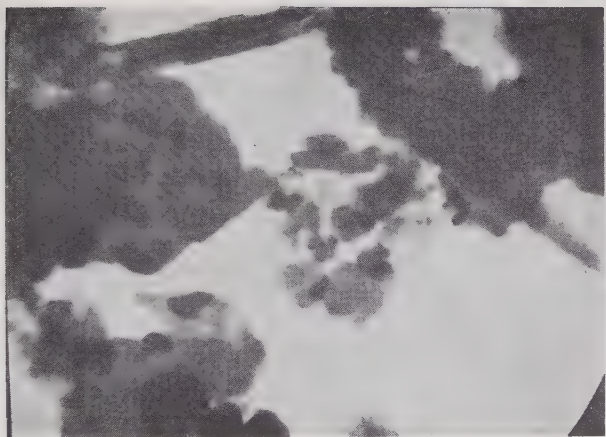


12 000 : 1

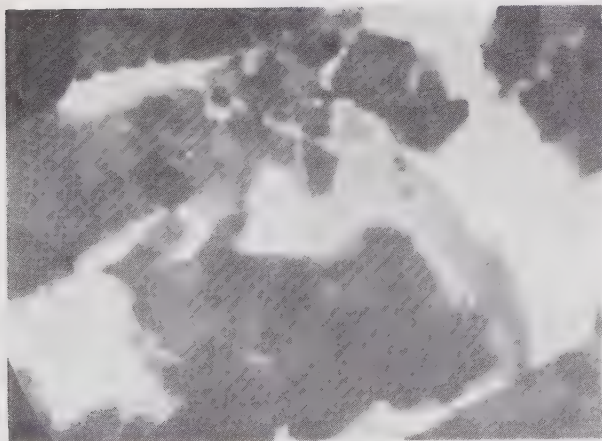


24 000 : 1

Probe 14 I/52, Laborschlämmung eines australischen Kaolins, Lagerstätte
nahe Port Lincoln, mit Hilfe von Dispergiermitteln durch Sedimen-
tation auf Trennschnitt 2 /u klassiert

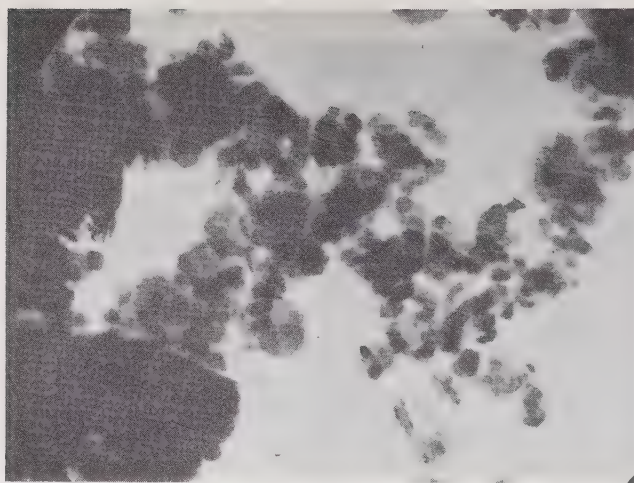


12 000 : 1

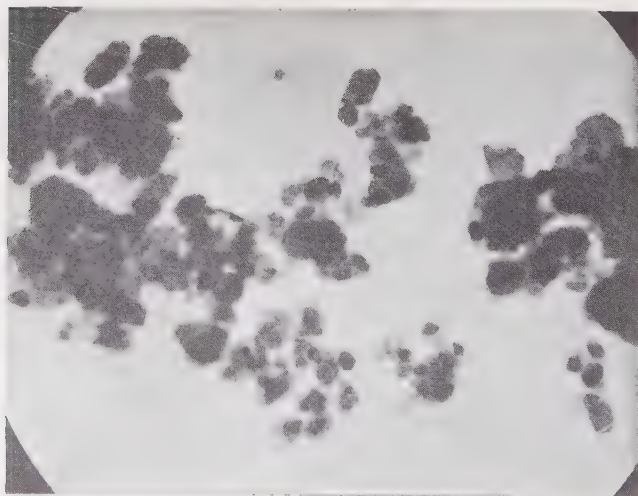


24 000 : 1

**Probe 20 X - 145, feinstgeschlämmter Kaolin, Betriebsschlammung des
Kaolins vom Rio Jari, Brasilien**

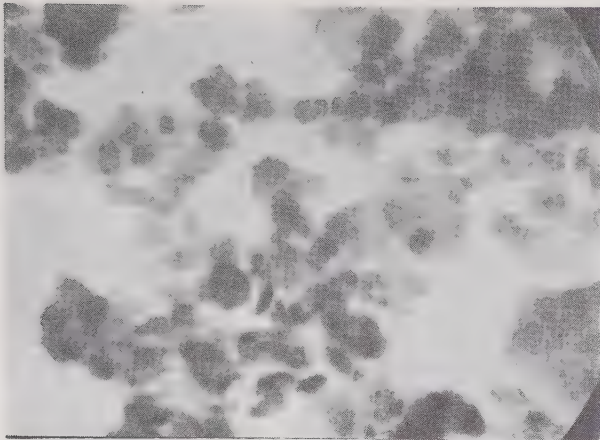


12 000 : 1

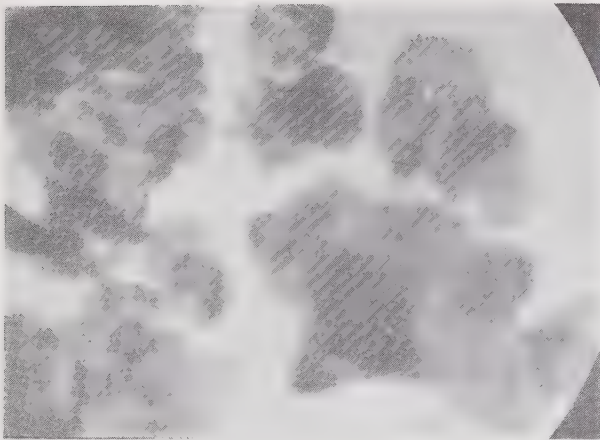


12 000 : 1

**Probe 22 S - 21/3 A, Laborschlämmung einer Kaolinprobe vom Rio Jari,
Brasilien; Rohkaolin auf ca. 1 :mm gebrochen, mit Propellerrührer
aufgeschlämmt und auf 40 /u gesiebt**

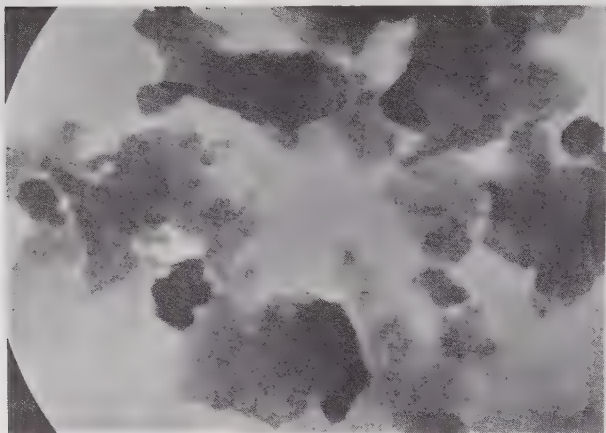


12 000 : 1

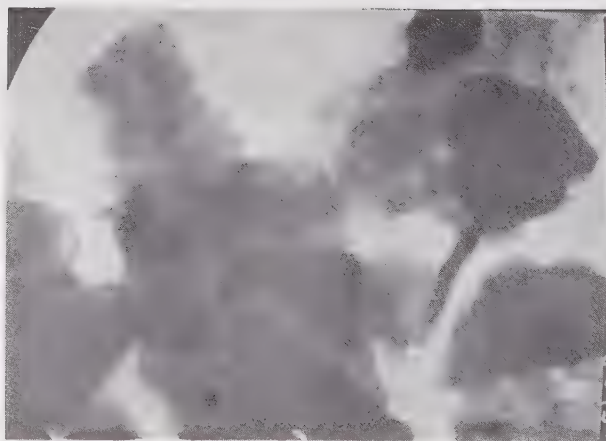


24 000 : 1

Probe 23 S - 21/3 B, Laborschlämmlung; der bei der Schlämmlung der Probe S - 21/3 A angefallene Rückstand 40 μ wurde in einer Porzellankugelmühle 17 Stunden lang naß gemahlen und danach abermals auf 40 μ abgesiebt

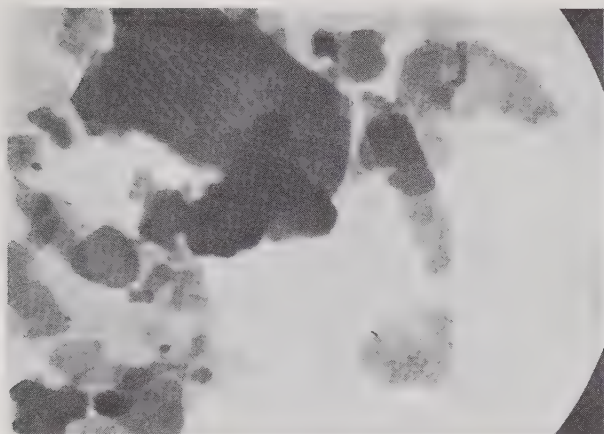


12 000 : 1

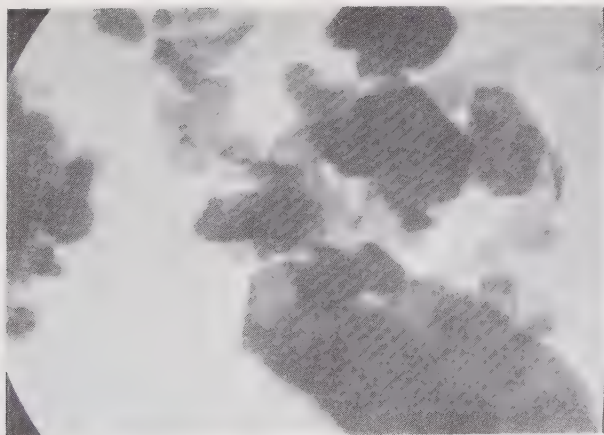


24 000 : 1

Probe 24 M / 65, Grobanteil aus Laborschlämmung von Rohkaolin vom Rio Jari;
unter Verwendung von Dispergiermitteln wurde nach Absiebung auf
40 μ der Grobanteil durch Sedimentation vom Feinanteil getrennt

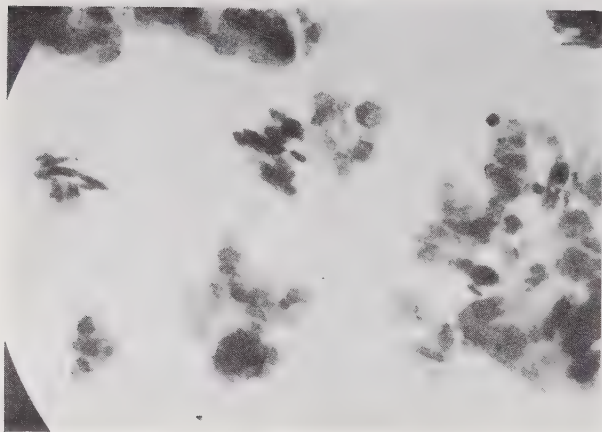


12 000 : 1

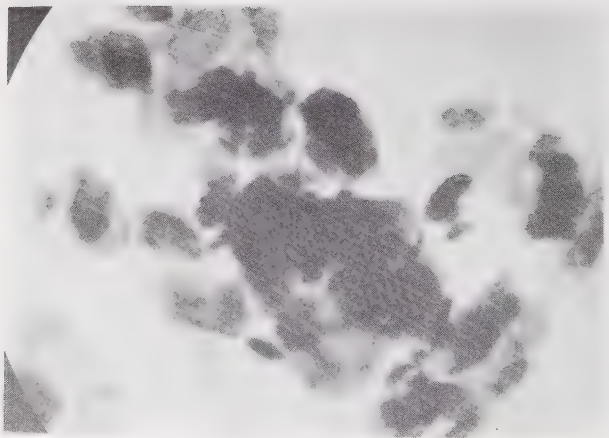


24 000 : 1

**Probe 26 S - 20 I, Laborschlämmlung einer Rohkaolin-Probe vom Rio Jari;
mit Hilfe von Dispergiermitteln durch Sedimentation auf Trennschnitt
5 /u klassiert**

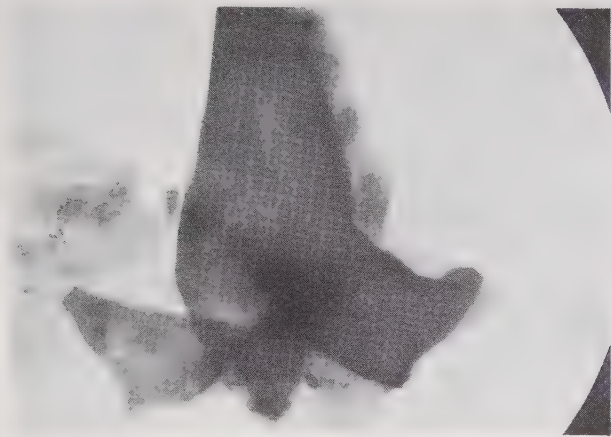


12 000 : 1

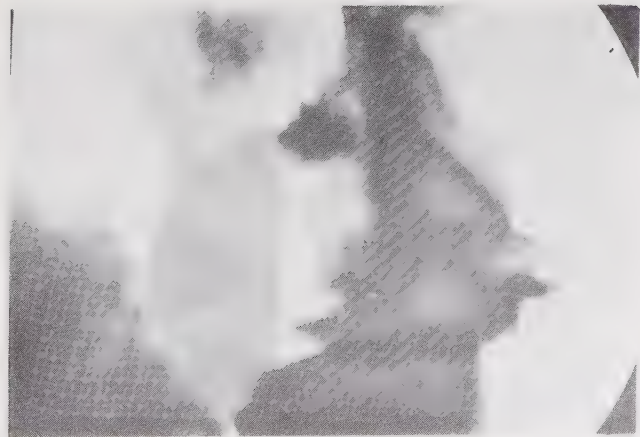


24 000 : 1

**Probe 30 „Kaolin P“ II, geschlämmter Kaolin aus Geisenheim/Rhein,
Handelsware**

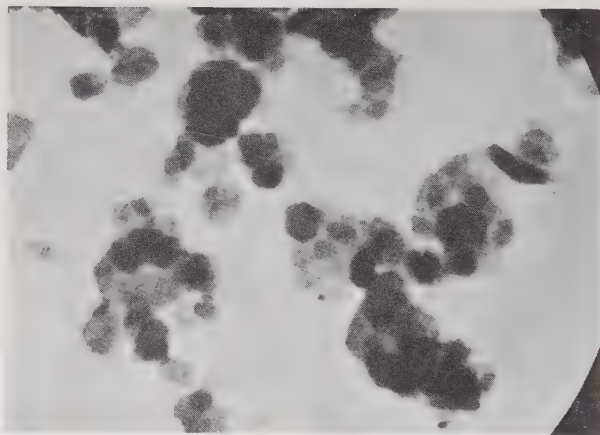


12 000 : 1

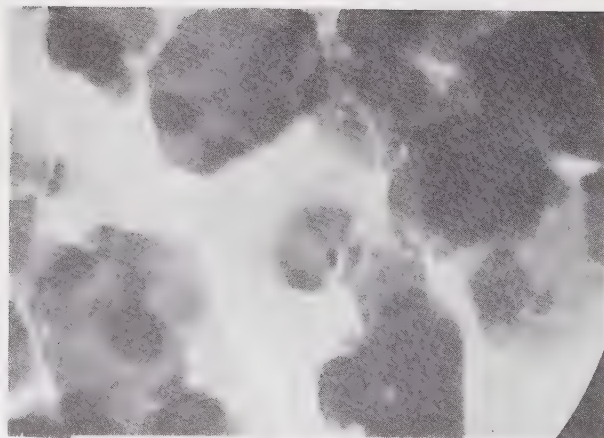


24 000 : 1

Probe 32 „Kaolin O“, geschlämmter Kaolin aus Oedingen bei
Oberwinter/Rhein, Handelsware

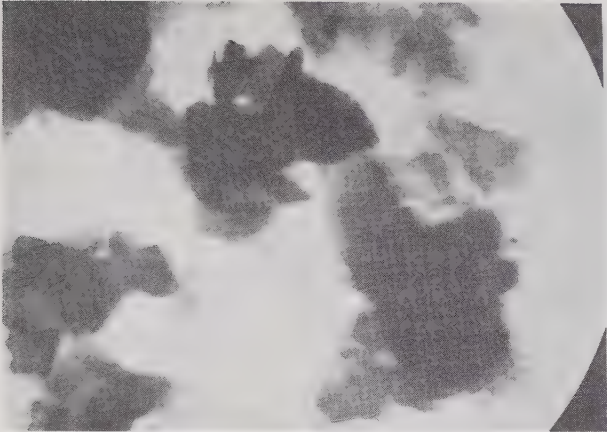


12 000 : 1

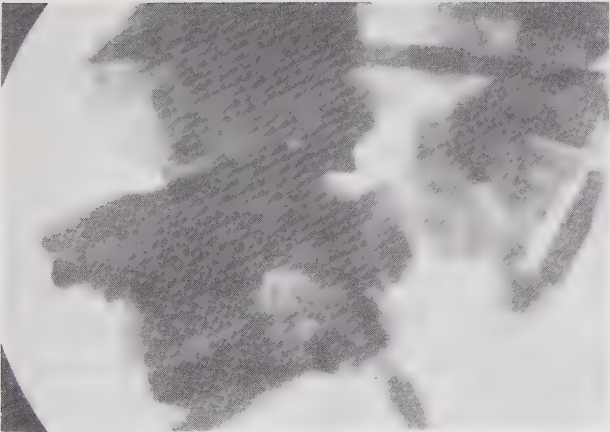


24 000 : 1

Probe 33 „Kaolin W 3“ I, geschlämmter Kaolin aus Lohrheim bei
Diez/Lahn, Handelsware

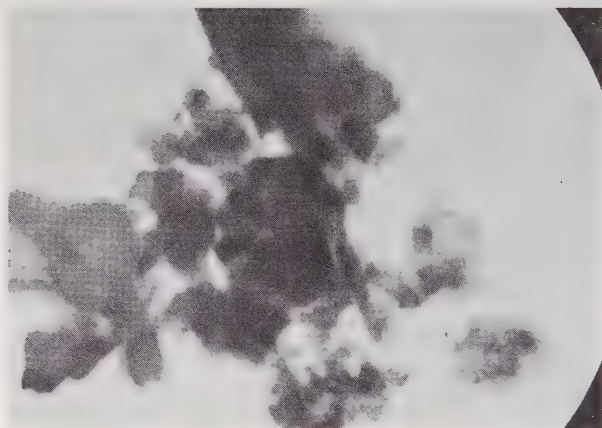


12 000 : 1

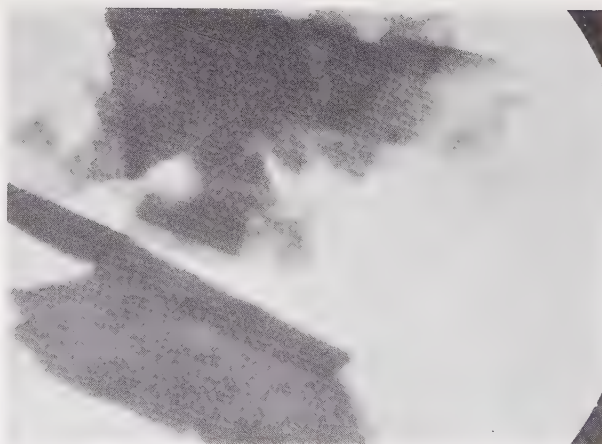


24 000 : 1
101

**Probe 35 „Kaolin W 1“ I, geschlämmter Kaolin aus Lohrheim bei Diez/Lahn,
Handelsware**



12 000 : 1



24 000 : 1

4. Spezielle Untersuchungen

4.1. Fraktionierung einer Rohkaolin-Probe vom Rio Jari

Der Rohkaolin wurde unter Zusatz von 1,0 Gewichts-% Natronwasserglas und 0,03 Gewichts-% Calgon PTH (beides bezogen auf den Feststoff) in einer Porzellan-Kugelmühle naß aufgemahlen. Mahldauer ca. 30 Minuten, Feststoffgehalt ca. 50 Gewichts-%. Nach Verdünnen mit Wasser wurde auf 40 μ abgesiebt; Rückstand: 15,2 Gewichts-% bezogen auf den Feststoff. Die Mahlung war also nicht intensiv. Der aufgemahlene Rohkaolin (nicht abgesiebt) wies folgende Werte auf:

Kaolin gesamt:	Fe₂O₃	1,91 %	TiO₂	1,40 %
	Weißgrad R 46		80,5	%
	Helligkeit Y		84,9	%
	Farbort x		0,319 ₄	
	y		0,323 ₄	
	Gelbwert		11,8	

Korngrößenverteilung der Fraktion 0 - 40 μ :

20	— 40	μ	13	%
10	— 20	μ	9	%
6,3	— 10	μ	6	%
2	— 6,3	μ	8	%
1	— 2	μ	7	%
	< 1	μ	57	%

(Diese Korngrößenverteilung wurde direkt aus der Suspension ohne weitere Dispergierung mit Ultraschall ermittelt)

Die abgesiebte Kaolinsuspension wurde auf ca 100 g/l Feststoffgehalt verdünnt und in Standzylindern durch Sedimentation (Berechnung der Fallhöhen nach dem STOKES' schen Gesetz) in Fraktionen aufgeteilt.

Tabelle: Remissionswerte der gewonnenen Fraktionen

Fraktion	Weißgrad R 46	Helligkeit Y	Farbort x	Farbort y	Gelbwert
O - 1 /u	84,2	88,9	0,319 ₂	0,323 ₆	11,9
O - 2 /u	83,3	87,9	0,319 ₃	0,323 ₇	12,0
O - 5 /u	82,4	86,8	0,319 ₂	0,323 ₃	11,5
O -10 /u	81,9	86,3	0,319 ₀	0,323 ₄	11,5
O -20 /u	81,2	85,6	0,319 ₃	0,323 ₄	11,8
O -40 /u	80,1	84,5	0,319 ₅	0,323 ₆	12,0

Die in der Schwebelassen bleibenden Feinfraktionen lassen sich bei dieser Methode durch Sedimentation des Grobanteils und Dekantieren der Feinfraktion sehr sauber gewinnen. Der Grobanteil dagegen enthält stets noch beträchtliche Mengen an feinerem Korn und ist durch Dekantieren auch nicht sauber von der Feinfraktion zu trennen, will man diese nicht verunreinigen. Deshalb wurden bei dieser Untersuchung die Grobanteile nicht mit einbezogen. Zur Information seien hier nur die Weißgrade der ersten drei mitgeteilt:

Weißgrad R 46 der Grobanteile

Sediment 1 /u	74,2
Sediment 2 /u	72,6
Sediment 5 /u	70,7

Eine solche Tendenz war natürlich zu erwarten. Sie wird noch unterstützt durch die Tatsache, daß der Kornanteil unter der Sedimentationsgrenze im Sediment um so höher wird, je niedriger die Sedimentationsgrenze (Trennschnitt) liegt.

In der folgenden Tabelle werden die Eisen- und Titan-Gehalte der Feinfraktionen mitgeteilt. Es wurde der Versuch gemacht, durch Differenzbildung aus Fe_2O_3 gesamt und Fe_2O_3 frei den innerkristallin gebundenen Anteil des Eisen-Gehaltes (Fe_2O_3 gebunden) zu errechnen. Man sieht, daß dieser Anteil bei allen Fraktionen im Rahmen der Fehlergrenze der Gesamt-Fe-Bestimmung gleich ist.

Tabelle: Fe- und Ti-Gehalte der gewonnenen Fraktionen

Fraktion	Fe ₂ O ₃ gesamt	Fe ₂ O ₃ frei	Fe ₂ O ₃ „gebunden“	TiO ₂
O – 1 /μ	1,96 %	0,0491 %	1,91 %	1,06 %
O – 2 /μ	1,96 %	0,0649 %	1,89 %	1,18 %
O – 5 /μ	1,97 %	0,0739 %	1,90 %	1,32 %
O – 10 /μ	1,99 %	0,0774 %	1,91 %	1,35 %
O – 20 /μ	2,00 %	0,0999 %	1,90 %	1,34 %
O – 40 /μ	2,01 %	0,1059 %	1,90 %	1,35 %

In den folgenden graphischen Darstellungen werden die Abhängigkeiten des Weißgrades bzw. der Helligkeit von der Fraktionierung und den analytischen Werten dargestellt.

4.1.

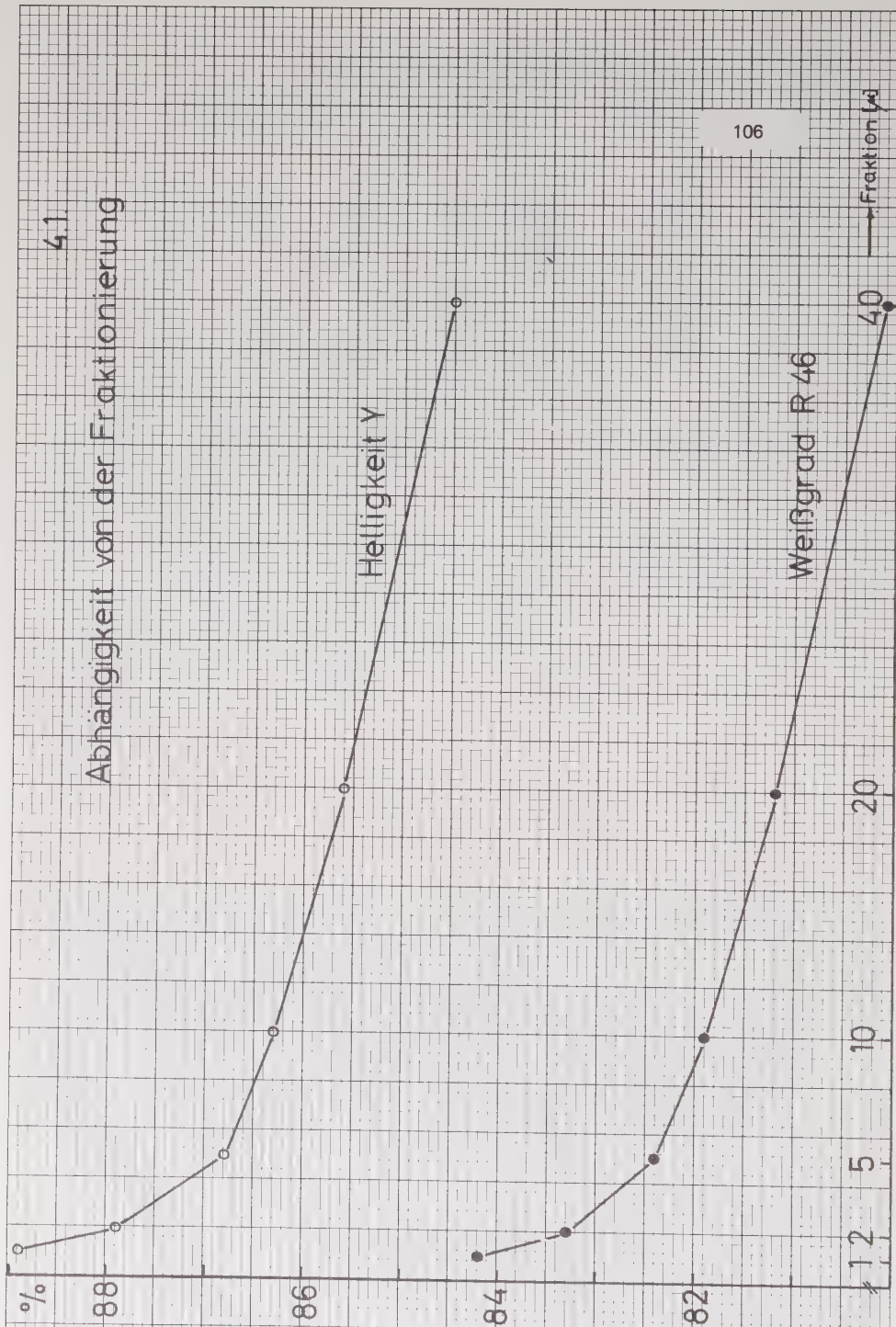
Abhängigkeit von der Fraktionierung

106

Helligkeit Y

Weißgrad R 46

→ Fraktionierung



Abhängigkeit vom Fe- und Ti-Gehalt

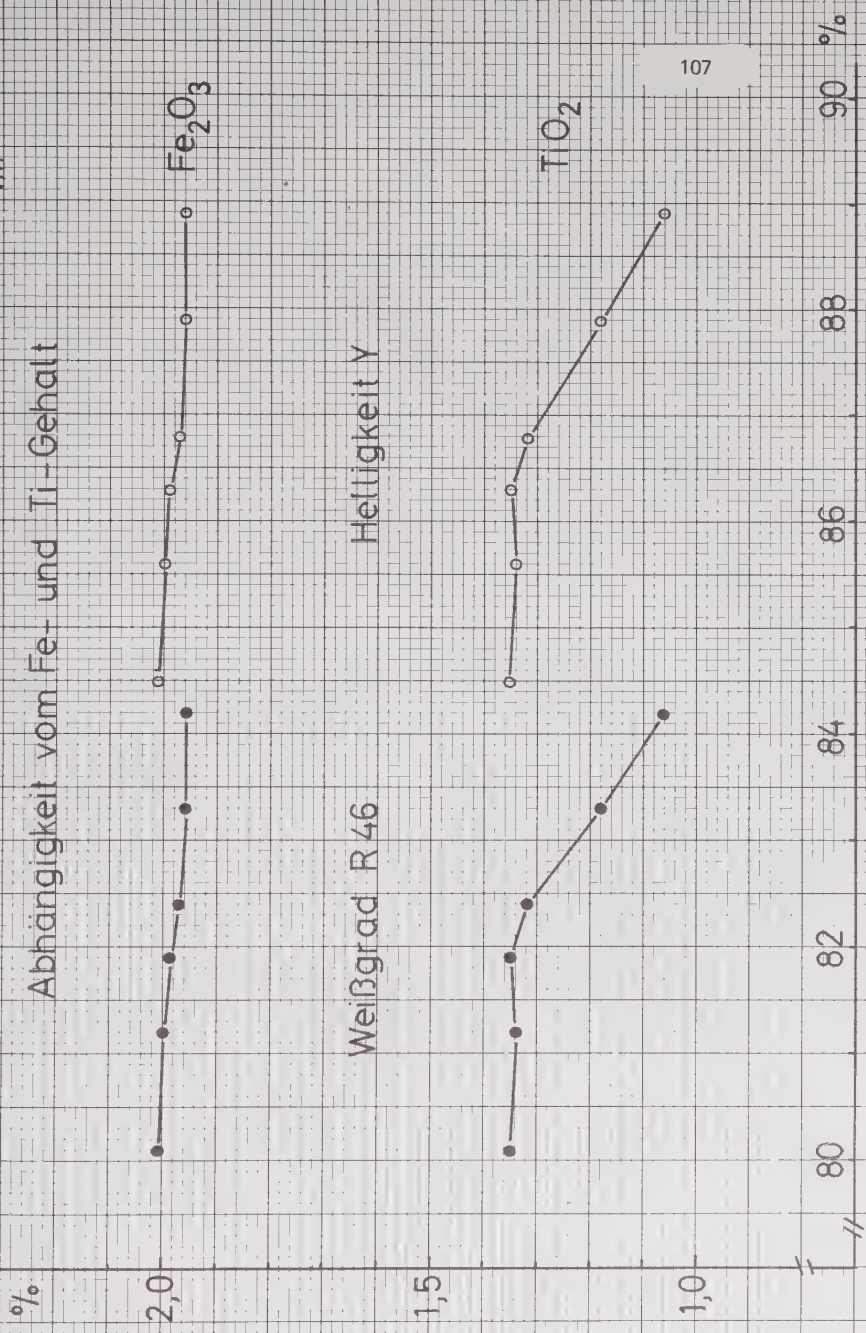
Fe_2O_3

TiO_2

107

Heißigkeit Y

Weißgrad R46



4.1.

Abhängigkeit vom Gehalt an freiem Eisen

$\% \text{Fe}_2\text{O}_3$
frei

↓

0,10

0,08

0,06

0,04

//

Weißgrad R 46

Helligkeit Y

80

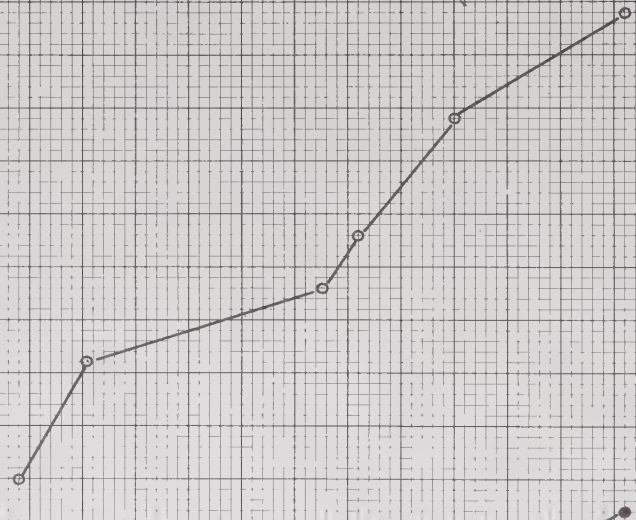
82

84

86

88

90 %



Bemerkungen zu den Diagrammen:

Hier soll nur das Augenmerk auf einige wichtige Punkte gelenkt werden, auf die in der späteren Diskussion dann näher einzugehen ist.

Zunächst muß darauf hingewiesen werden, daß die in der Tabelle aufgeführten Werte für den Farbort und den Gelbwert der Proben keine Abhängigkeit dieser Werte von der Fraktionierung erkennen lassen. In 2.1.3. wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei der Angabe des Farbortes die 4. Stelle hinter dem Komma unsicher ist. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache muß man feststellen, daß die Farborte aller Fraktionen gleich sind. Die Gelbwerte schwanken ohne erkennbare Tendenz zwischen 11,5 und 12,0. Beide Werte wurden folglich bei der Erstellung der Diagramme nicht berücksichtigt.

Wie man sieht, verlaufen alle Abhängigkeiten bei Weißgrad R 46 und Helligkeit Y praktisch gleich, so daß wir nur den Weißgrad für die Betrachtungen heranziehen müssen.

Bei der Abhängigkeit von der Fraktionierung zeigt sich ein fast linearer Verlauf zwischen 5 und 40 μ , dann jedoch ein steiler Anstieg zwischen 5 und 2, ein noch steilerer zwischen 2 und 1 μ . Dem entsprechend ist in dem 2. Diagramm der praktisch lineare Verlauf der Abhängigkeit des Weißgrads vom TiO_2 -Gehalt im Bereich der drei höchsten Weißgrade, die den Fraktionen 5, 2 und 1 μ entsprechen, zu erkennen. Die Kurve flacht dann ab und verläuft für die drei niedrigsten Weißgrade horizontal. Das bedeutet, daß in diesem Bereich keine Abhängigkeit von TiO_2 -Gehalt mehr gegeben ist.

Trägt man den TiO_2 -Gehalt negativ in das Diagramm „Abhängigkeit von der Fraktionierung“ mit ein (was eine recht unübersichtliche Graphik ergibt und deshalb hier unterlassen wurde), so erkennt man, daß diese Kurve zwischen 1 und 10 μ parallel zur Weißgrad-Kurve verläuft.

Das 3. Diagramm (freies Fe_2O_3) zeigt eine direkte Abhängigkeit bei allen Fraktionen. Ein besonders starker Sprung stört jedoch den sonst fast linearen Verlauf gerade in dem Bereich, in dem keine Abhängigkeit vom TiO_2 -Gehalt mehr gegeben ist.

4.2. Untersuchungen an den Grobfraktionen des Jari-Kaolins

Unter Grobfraktion soll hier - wie an Probe 24 (3.2.) zu erkennen - das Sediment verstanden werden, welches man bei der Gewinnung der Fraktion $< 2 \mu$ erhält. Vor Durchführung dieser Trennung wurden die Anteile $> 40 \mu$ durch Siebung entfernt.

Wie wir in 4.5. Versuch h sehen, läßt sich die Grobfraktion relativ leicht zu kleineren Körnungen aufmahlen. Das Ergebnis dieser Mahlung soll hier genauer beschrieben werden:

Korngrößenverteilung	vor der Mahlung	nach der Mahlung
20 — 40 μ	18 %	0 %
10 — 20 μ	15 %	0 %
6,3 — 10 μ	10 %	0 %
2 — 6,3 μ	17 %	15 %
$< 2 \mu$	40 %	85 %

Die Grobfraktionen des Jari-Kaolins enthalten mehr TiO_2 , mehr Gesamt- Fe_2O_3 und ebenfalls mehr freies Fe_2O_3 als die entsprechenden Feinfraktionen, wie aus den in 3.2. angegebenen Analysen ersichtlich ist. Dies kommt in einem deutlich schlechteren Weißgrad als bei den Feinfraktionen und einem rötlichen Farbstich (auch im Farbortdiagramm erkennbar) zum Ausdruck. Trotz des höheren Gehaltes an freiem Fe_2O_3 sind alle Proben des Grobanteils praktisch nicht bleichbar gewesen, wie in 4.5., Versuche e - h, an einem Beispiel gezeigt wird. Auch nach der oben dargestellten intensiven Aufmahlung wurde die Bleichbarkeit nicht verbessert (4.5., Versuch h).

Beim Auskochen mit halbkonzentrierter Salzsäure gingen etwas größere Mengen Fe_2O_3 in Lösung als bei den Feinfraktionen (vgl. 4.6., wobei allerdings keine Grobfraktion enthalten ist). Die Mengen lagen jedoch auch nur bei maximal 0,3 %, also ebenfalls nicht wesentlich höher als nach dem Anteil an freiem Fe_2O_3 zu erwarten.

Die Proben verloren zwar bei der Behandlung mit halbkonz. HCl ihren Rotstich, der Weißgrad wurde jedoch nur um wenige Punkte verbessert, also keineswegs bis zu den bei den Feinfraktionen gefundenen Werten.

Hier liegen also einige Ergebnisse vor, zu deren Interpretation es weiterer Untersuchungen bedurfte.

Soweit es sich dabei um mineralogische Untersuchungen handelte, die mit dem Lichtmikroskop durchgeführt wurden, ist Herrn Dr. G. STADLER, Krefeld, für die Durchführung dieser Untersuchungen und die Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse ganz herzlich zu danken.

Zunächst muß festgestellt werden, daß auch diese Grobfractionen bei der Röntgenbeugungsanalyse vorwiegend Kaolinit zeigten (mit den gleichen Eigenarten wie die Feinfractionen, vgl. 4.11.). Der Quarzanteil lag bei 2 bis 5 %, bei einzelnen Proben auch darunter. Bei einigen Proben wurden glimmerartige Tonminerale (Illite) mit 2 bis 3 % Anteil gefunden. Schwerminerale ließen sich röntgenographisch nicht quantitativ erfassen, mit Sicherheit nachweisen ließ sich nur Hämatit, dies jedoch in den meisten untersuchten Proben. Anatas konnte vermutet werden, war aber röntgenographisch nicht sicher nachzuweisen.

Die elektronenmikroskopischen und die lichtmikroskopischen Untersuchungen zeigten, daß die gröberen Kaolinit-Partikel aus Aggregaten von feineren Teilchen bestanden. Dies erklärt die leichte Mahlbarkeit. Die gemessenen Korngrößen (siehe oben) geben also nicht die Größe des eigentlichen Primärkorns wieder. Dies dürfte eher durch die Kornverteilung nach der Mahlung mit Sand dargestellt sein. Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, daß die Sandmahlung nach (116) von dem Erfinder als Delaminierungsprozeß beschrieben wird, also im Gegensatz zur echten Mahlung, bei der Primärteilchen zerkleinert werden, als eine vorsichtige Scherung, bei der die Schichtpakete der Kaolinit-Teilchen auseinander geschoben werden sollen.

Die mineralogische Untersuchung mit Hilfe des Lichtmikroskops gab näheren Aufschluß. Die Proben wurden dazu mit destilliertem Wasser zu einer Suspension aufgerührt, ein Tropfen davon auf einem Objektträger eingetrocknet. Diesem Präparat wurde Immersionsöl mit einer Lichtbrechung von 1,54 zugesetzt. Die Untersuchungen erfolgten bei 250- bis 500-facher Vergrößerung, sowohl im Hellfeld als auch mit der Phasenkontrast-Methode. Als wichtigstes Ergebnis ist hervorzuheben, daß man auf den Kaolinit-Aggregaten festhaftende sehr regelmäßig geformte Kristalle sehen konnte. Diese bedeckten zum Teil die Aggregate in großer Anzahl. Sie hatten Durchmesser von weniger als $1\ \mu$.

Diese Kristalle waren eindeutig als Hämatit zu identifizieren. In geringerer Menge wurde Hämatit auch in Form von Aggregaten aus feinsten, ebenfalls sehr regelmäßig geformten Kristallen beobachtet. Die Kaolinit-Aggregate schienen durch Hämatit verkittet zu sein, worauf die hohe Lichtbrechung des verkittenden Minerals und die blutroten Innenreflexe hindeuteten.

Außerdem wurden vereinzelt splittrig geformte, klar durchsichtige Quarz-Teilchen (um $30\ \mu$), Illit- oder Glimmer-Schuppen (20 bis $30\ \mu$) und als Einzelfälle die Schwerminerale Rutil, Zirkon und Turmalin beobachtet.

Anatas konnte im Lichtmikroskop nicht beobachtet werden. Da der TiO_2 -Gehalt der Proben hoch ist (durch die vereinzelt Rutilnadeln keineswegs abgedeckt), wurde vermutet, daß Anatas in einer kryptokristallinen Form vorliegt. Dies würde auch die äußerst schwachen, nicht eindeutig identifizierbaren Röntgenbeugungslinien erklären.

Auf Grund dieser mineralogischen Erkenntnisse kann nun eine Interpretation der vorher beschriebenen Untersuchungsergebnisse versucht werden.

Es erscheint denkbar, daß die äußerst regelmäßig geformten, also gut kristallisierten, Hämatit-Teilchen schwer anzugreifen sind. Bei der Behandlung mit halbkonz. HCl dürften sie in Lösung gehen, ebenso größtenteils bei der sehr intensiven Dithionit-Behandlung zur Bestimmung des freien Eisens. Dagegen ist anzunehmen, daß bei beiden Behandlungsmethoden der Hämatit-Anteil, der die Aggregate verkittet, im wesentlichen nicht angegriffen wird. So kann es erklärt werden, daß beim Auskochen mit halbkonz. HCl zwar die rötliche Farbe verschwindet (die wohl durch die an der Oberfläche sitzenden Hämatit-Kristalle verursacht wird), trotzdem aber der Weißgrad nur um wenige Punkte steigt. Die schlechtere Bleichbarkeit könnte durch die oben erwähnte Schwerlöslichkeit der Hämatit-Kristalle und zusätzlich durch das verkittende Hämatit erklärt werden.

4.3. Remissionsspektren von Kaolinen

Die in dem beigefügten Diagramm dargestellten Remissionskurven einiger Kaoline wurden nach Messung von jeweils 7 Punkten der Kurve mit dem Zeiss ELREPHO gezeichnet.

Selbstverständlich wäre die Messung der Kurven mit einem Spektralphotometer wesentlich genauer.

Trotzdem wurde auf die exakte Messung verzichtet und die Angabe der ELREPHO-Werte vorgezogen, da die in dieser Arbeit untersuchten Remissionswerte alle mit dem ELREPHO gemessen wurden. Zur Erläuterung einiger Tendenzen in diesen Werten (vgl. 4.4.) erschienen die so gemessenen Kurven erstens ausreichend und zweitens sinnvoller.

Es wurde weiterhin darauf verzichtet, die prozentuale Remission in die KUBELKA–MUNK–Funktion (43) umzurechnen, wie das sonst in der Remissionsspektrographie üblich ist. Die Umrechnung hat den Vorteil, daß man bei Auftragung des dekadischen Logarithmus der KUBELKA–MUNK–Funktion eine den Absorptionsspektren analoge Darstellung erhält. Dies würde hier jedoch nur verwirren.

An den Spektren fällt auf, daß die Remission bei niedrigen Wellenlängen stets geringer als bei höheren ist. Je höher der Gelbstich einer Substanz ist, um so stärker dieser Abfall. Man sieht das bei dem Vergleich von „Nuclay“ und „SPS“, die sich bei fast gleichen Weißgraden durch Farbort und Gelbwert unterscheiden. Hierzu ist noch zu beachten, daß bei Teilchen in der Größenordnung der Lichtwellenlänge eine indirekte Proportionalität zwischen Streukoeffizient und Lichtwellenlänge beobachtet wurde, was auf Grund der KUBELKA–MUNK–Theorie bedeutet, daß die Remission mit steigender Wellenlänge zunimmt (2.1.1.).

Besonders interessant ist der Verlauf der Kurve von Ch.III S nuanciert gegen die von Ch.III S ohne Zusatz (vgl. hierzu 4.4.). Der nuancierende Zusatz bewirkt demnach eine starke Verminderung der Remission im längerwelligen Teil des Spektrums, während der kurzwellige Teil nicht verändert wird.

Da die Spektren keine Banden-Struktur zeigen, ist eine Auswertung im Sinne der Ligandenfeldtheorie (vgl. 2.5.) nicht möglich.

4.3.

Remissionsmessungen

%R



90

80

70

SUPREME

SPS

NUGLAY

CH.III'S

CH.III'S NUANCIERT

20-10

BS-2D

 λ [nm]

450

500

550

600

650

114

4.4. Veränderung der Remissionswerte durch Farbstoffe

Im Folgenden soll die Möglichkeit demonstriert werden, durch minimale Zusätze von Farbstoffen zu Kaolinen die natürlichen Remissionswerte wesentlich zu verändern. Für das Thema dieser Arbeit ist das insofern wichtig, als hier die Parameter, deren Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Kaolins untersucht werden soll, verändert werden können, ohne daß die chemische Zusammensetzung im Bereich der üblichen Silikat-Analyse sich ändert.

Bei intensiven Farbstoffen bewirken schon Zusätze von 0,01 % beträchtliche Änderungen der Remissionswerte. Auch so geringe Farbstoffgehalte können wohl mit speziellen Methoden nachgewiesen werden, wenn man die Analyse gezielt darauf abstellt. In der normalen Silikat-Analyse, wie sie auch in dieser Arbeit beschrieben ist, wirken sie sich aber nicht aus.

Ein erfahrener Kaolin-Fachmann wird jedoch bei der technologischen Untersuchung eines Materials meist feststellen, wenn dieses mit einem Farbstoff nuanciert ist. So läßt es sich zum Beispiel kaum vermeiden, daß beim Aufschlämmen des Kaolins mit sehr viel Wasser Spuren des Pigments sich von dem Kaolin trennen. Dies kann dem aufmerksamen Beobachter nicht entgehen. Erst recht gilt dies bei wasserlöslichen Farbstoffen, die nach unseren Erfahrungen nie so fest auf den Kaolin aufziehen, daß nicht ein deutlich sichtbarer Teil davon sich wieder in Wasser löst.

In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurden ausschließlich Pigmentfarbstoffe (nicht wasserlöslich) verwendet, die unter Zusatz von wenig Netzmittel in wässriger Suspension mit dem zu behandelnden Kaolin intensiv vermischt wurden.

In der Praxis wird das Ziel solcher Farbstoff-Zusätze im allgemeinen sein, den Farbort ohne nennenswerte Verschlechterung von Weißgrad und Helligkeit so zu verschieben, daß das Material möglichst farbneutral wird, was um so mehr der Fall ist, je näher die Farbart an 1 liegt und je geringer die Sättigung ist. Solche Nuancierungen werden in der Papierindustrie mit der Masse häufig durchgeführt, da auch Zellstoff und vor allem Holzschliff oft einen starken Gelbstich haben.

a) Färbung der Kaoline „Nuclay“ und „Lustra“

Die Kaoline „Nuclay“ (Nr. 6) und „Lustra“ (Nr. 7) wurden mit steigenden Mengen eines Farbstoffes wie vorher beschrieben vermischt. Nr. 1 ist „Nuclay“ ohne Farbstoff, Nr. 2, 3 und 4 mit Farbstoff. Nr. 5 ist „Lustra“ ohne Farbstoff, Nr. 6, 7 und 8 mit Farbstoff (gleiche Mengen wie bei „Nuclay“).

TABELLE:

Nr.	Weißgrad		Helligkeit		Farbort	Gelbwert
	R 46	R 457	Y	x	y	
1	86,2	85,3	90,1	0,316 ₉	0,322 ₁	9,7
2	86,9	86,2	88,9	0,312 ₆	0,319 ₀	6,0
3	86,5	86,0	88,7	0,312 ₉	0,320 ₅	6,3
4	86,6	85,8	88,5	0,312 ₆	0,320 ₉	6,1
5	84,8	83,7	89,4	0,317 ₈	0,324 ₂	11,4
6	85,5	84,7	88,6	0,314 ₇	0,322 ₁	8,4
7	85,7	84,6	88,5	0,314 ₈	0,322 ₂	8,4
8	85,4	84,4	88,2	0,315 ₀	0,322 ₂	8,1

b) Färbung des Kaolins „Ch. III S“

Der aus dem Kaolin vom Rio Jari gewonnene feinst geschlämmte Kaolin „Ch. III S“ (Nr. 18) wurde mit vier verschiedenen Farbstoffen behandelt. Die ersten 3 sind wechselnde Mischungen aus 2 Farbstoffen. Die Zusatzmengen sind jeweils 0,01 bis 0,04 %, was hier nur erwähnt wird, um auf die geringen Mengen und die vergleichsweise starke Wirkung hinzuweisen.

Wie bei a werden die Messungen durchnummeriert. Nr. 1 ist „Ch. III S“ ohne Farbstoff, die Nummern 2 bis 5 mit Farbstoff-Mischung 1, 6 bis 9 mit Farbstoff-Mischung 2 usw.

Zur vollständigen Information sei noch erwähnt, daß die beiden Farbstoffe in folgenden Verhältnissen gemischt wurden:

Mischung 1: 4 zu 1, M. 2: 7 zu 3, M. 3: 1 zu 1. In der 4. Gruppe handelt es sich um einen anderen Farbstoff.

TABELLE:

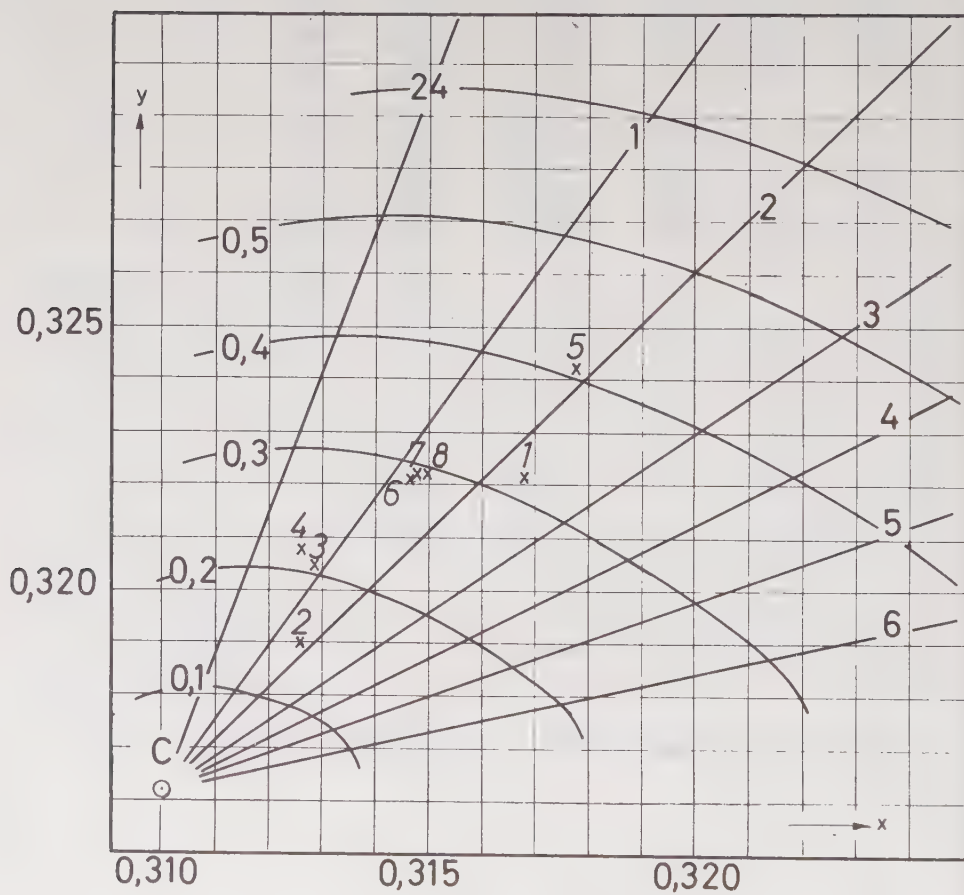
Nr.	Weißgrad		Helligkeit		Farbort	Gelbwert
	R 46	R 457	Y	x	y	
1	83,8	83,0	88,2	0,318 ₉	0,323 ₀	11,0
2	84,1	83,1	87,0	0,316 ₅	0,322 ₀	8,9
3	83,6	82,7	85,3	0,314 ₄	0,320 ₃	7,0
4	83,7	83,0	84,7	0,312 ₄	0,312 ₄	5,5
5	83,7	82,9	84,0	0,310 ₄	0,318 ₈	4,5
6	83,1	82,3	86,2	0,316 ₅	0,321 ₅	8,9
7	82,9	82,4	85,3	0,314 ₇	0,320 ₆	7,4
8	82,3	81,7	83,7	0,313 ₂	0,319 ₅	6,0
9	83,1	82,4	83,7	0,311 ₅	0,318 ₈	5,0
10	83,7	82,7	87,0	0,316 ₈	0,322 ₁	9,5
11	84,1	83,2	86,6	0,315 ₁	0,321 ₄	8,0
12	83,0	82,2	84,8	0,313 ₁	0,320 ₇	6,9
13	82,3	81,6	83,5	0,312 ₉	0,319 ₆	6,1
14	83,6	82,7	86,1	0,316 ₁	0,320 ₈	8,0
15	83,7	82,9	85,4	0,314 ₀	0,320 ₀	6,2
16	82,7	82,1	83,1	0,312 ₀	0,317 ₇	4,0
17	82,6	82,0	81,7	0,310 ₇	0,316 ₁	1,9

Die in den beiden Tabellen angegebenen Farborte werden in den folgenden Diagrammen graphisch dargestellt. Damit soll ein Eindruck von der Verschiebung der Farborte vermittelt werden.

Im Anschluß an die Diagramme werden die Messungen kurz kommentiert und diskutiert.

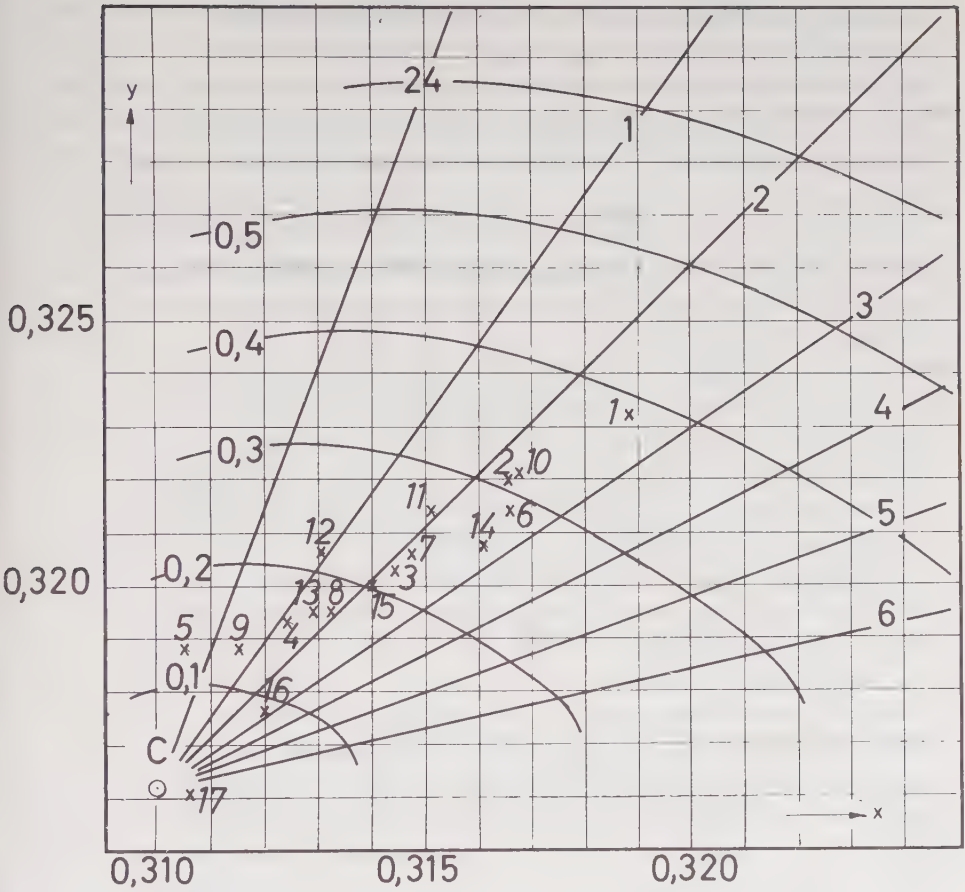
Zu 4.4.a

Normfarbtafel (Ausschnitt)



Zu 4.4. b

Normfarbtafel (Ausschnitt)



Kommentar und Diskussion:

Außer dem Farbort kann durch Farbstoffe auch der Gelbwert stark verändert werden - bei b Nr. 17 von 11,0 auf 1,9. Die Auswahl der Farbstoffe entspricht den bekannten Regeln der Farbenlehre. Will man den Gelbstich eines Kaolins vermindern, also im Bereich zwischen Farbort 1 und 2 die Sättigung verringern (Beispiel a), so muß man einen blauen Farbstoff verwenden. Will man einen Rotstich vermindern, so muß man mit einem grünen oder einem grünstichigen blauen Farbstoff arbeiten, umgekehrt bei einem Grünstich mit Rot oder Violett.

Besonders hinzuweisen ist aber auf die Veränderung des Weißgrades und der Helligkeit, die für die vorliegende Arbeit ja von besonderer Bedeutung sind.

Wie die Messungen zeigen, wird der Weißgrad durch Farbstoff-Zusätze in diesen geringen Mengen nur wenig verändert. Eine leichte Verringerung des Weißgrads, wie sie im großen und ganzen bei Beispiel b zu sehen ist, überrascht nicht.

Bei a sehen wir dagegen in allen Fällen eine leichte Erhöhung des Weißgrades. Hier handelt es sich keineswegs um Meßfehler. Diese Erscheinung wurde bei solchen Versuchen oft beobachtet, der hier dargestellte Fall ist keine Ausnahme. Durch die Veränderung des gesamten Remissionspektrums der Substanz kann dieses Phänomen erklärt werden, denn die für die Messung verwendeten Filter sondern keineswegs nur einen engen Wellenlängenbereich aus, sie haben im Gegenteil eine recht breite spektrale Verteilung. Selbstverständlich könnte die Ursache auch eine Emission der Farbstoffe im Bereich zwischen 450 und 470 nm sein. Dies wurde nicht weiter untersucht.

Im Gegensatz zum Weißgrad wird die Helligkeit recht stark verändert, und zwar war in allen von uns durchgeführten Untersuchungen eine deutliche Verringerung der Helligkeit festzustellen. Während sonst stets eine recht gute Übereinstimmung in tendentiellen Veränderungen des Weißgrades und der Helligkeit beobachtet wird, weichen also hier beide Tendenzen erheblich voneinander ab. Im Extremfall kann sogar die Helligkeit geringer werden als der Weißgrad (z.B. b Nr. 2.). Auch dies ist durch die grundlegende Veränderung der natürlichen Remissionskurve des Kaolins bei Zusatz von Farbstoffen zu erklären (vgl. 4.3.). Der spektrale Schwerpunkt des Filters, mit dem die Helligkeit gemessen wird, liegt bei einer höheren Wellenlänge als der des Filters R 46. Da zur Erzielung einer größeren Farbneutralität die sonst leicht ansteigende Remissionskurve im Bereich höherer Wellenlängen abgesenkt werden muß, ist die starke Verminderung der Helligkeit zu erwarten.

Hier wird übrigens eine Differenz zwischen visuellem Weiße-Eindruck und Helligkeitsmessung beobachtet. Die nuancierten Proben wirken bei nicht zu hohem Farbstoffzusatz durch die größere Farbneutralität auf den Betrachter oft weißer als die nicht nuancierten Proben. In diesen Fällen gibt also der Weißgrad R 46, der nur wenig abfällt oder sogar steigt, den visuellen Eindruck besser wieder als die Helligkeit Y.

Da sich ein geringer Farbstoffgehalt, der sich analytisch nicht bemerkbar macht, aber die Remissionswerte in der dargestellten Weise stark beeinflußt, auf die vorliegenden Untersuchungen sehr störend auswirken würde, wurde darauf geachtet, daß keine der in die Untersuchungen einbezogenen Proben auf diese Weise behandelt war.

In der späteren Diskussion braucht deshalb auf die Frage der Nuancierung nicht weiter eingegangen zu werden.

4.5. Bleichversuche

In der Aufbereitungstechnik sind verschiedene Methoden zur Verbesserung des Weißgrades von Kaolinen bekannt.

Generell kann man dabei zwischen physikalischen und chemischen Methoden unterscheiden. Unter physikalischen Methoden werden solche verstanden, die eine färbende Verunreinigung auf mechanischem Wege selektiv entfernen. Das sind vor allem Flotation (z.B. 117, 118, 119), selektive Sedimentation (120, 121), sowie Magnet-scheideverfahren (122).

Für die vorliegende Untersuchung sind natürlich nur die chemischen Verfahren interessant. Diese werden als „Bleichen“ bezeichnet. Soweit es sich nicht um die Entfernung organischer färbender Bestandteile handelt - wobei man oxidativ bleicht - werden die Bleichverfahren alle reduktiv durchgeführt. Ziel ist dabei stets, 3-wertiges Fe in 2-wertiges überzuführen und dieses in gelöster Form möglichst vollständig aus dem Kaolin zu entfernen.

In der Patentliteratur sind eine große Anzahl solcher Methoden beschrieben. Die meisten verwenden als Reduktionsmittel Na-Dithionit oder Zn-Dithionit. Ein Problem für die Praxis ist die Entfernung des in Lösung gebrachten und reduzierten Eisens. Welche Bedeutung dieses Problem hat, kann ein im Technikums-Maßstab durchgeführter Versuch zeigen:

Eine Kaolin-Suspension (feinstgeschlämmter Jari-Kaolin) wurde bei pH 3,4 mit 0,5 % Na-Dithionit gebleicht. Eine Probe der gebleichten Suspension wurde im Labor abfiltriert, gründlich ausgewaschen und bei 120 ° getrocknet. Die Suspension wurde in einer Filterpresse entwässert, die Preßkuchen bei ca. 120 ° getrocknet und in einer Hammer-Mühle gemahlen. Folgende Werte wurden gemessen:

	Weißgrad R 46	Gelbwert
Ausgangsmaterial	83,6	11,5
gebleicht (im Labor filtriert)	84,6	11,0
gebleicht, gepreßt, gemahlen	82,9	12,8
ohne Bleichung gepreßt und gemahlen	82,9	11,7

Die letzte Angabe bezieht sich auf das gleiche Ausgangsmaterial, welches ohne vorhergehende Bleichung auf die gleiche Art entwässert wurde. Man sieht, daß der - in diesem Fall ohnehin geringe - Bleicherfolg wieder verloren geht, ja daß man durch einen erhöhten

Gelbwert sogar Nachteile hat. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß das zunächst gelöste Eisen sich auf der Oberfläche der Kaolinkristalle gleichmäßig wieder abscheidet und nach Reoxidation stärker färbend wirkt als zuvor, weil es feiner verteilt ist. Die verschiedenen Methoden, diesen nachteiligen Effekt zu verhindern, gehen meist davon aus, daß das Eisen komplex gebunden werden muß, damit es in Lösung bleibt und, soweit es sich doch nicht vollständig entfernen läßt, nicht so leicht wieder zu der stärker färbenden 3-wertigen Form oxidiert wird. Man verwendet dazu Phosphate, Fluoride, Komplexbildner wie Äthylendiamintetraessigsäure und andere.

Eine spezielle Methode (123) arbeitet mit Ionenaustauschern, welche die gelösten 2-wertigen Fe-Ionen gegen 1-wertige Ionen (z.B. Na^+) austauschen.

Auf die Wirksamkeit der verschiedenen Methoden braucht in dieser Arbeit nicht eingegangen zu werden. Einige davon wurden in den nachfolgenden Versuchen angewendet. Es zeigte sich jedoch generell (auch in zahlreichen weiteren, hier nicht beschriebenen Versuchen), daß diese Verfahren bei Laboruntersuchungen keine Bedeutung haben, weil hier nach dem Bleichen gründlich gewaschen werden kann und die Remissionsmessungen unmittelbar nach dem Trocknen ausgeführt werden, so daß längerfristige Oxidationserscheinungen ausgeschaltet werden.

Die folgenden Versuche wurden alle mit feinstgeschlammten Proben des Jari-Kaolins durchgeführt, der sich als schwer bleichbar erwies. Ein leichter bleichbarer Kaolin wird in 4.7. gezeigt. Als Maß für den Bleicherfolg wird zunächst nur der Weißgrad angegeben.

a) Eine Kaolinsuspension wurde mit Schwefelsäure auf pH 3,5 eingestellt und 15 Minuten gerührt, dann wurden steigende Mengen Na-Dithionit zugesetzt, weitere 30 Minuten gerührt, filtriert, gründlich gewaschen und getrocknet. Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, daß zum Bleichen dieses Kaolins 0,3 bis 0,4 % Na-Dithionit ausreichend sind.

Tabelle:

	Weißgrad R 46	Gelbwert
ungebleicht	83,6	11,5
0,2 % Dithionit	83,7	11,7
0,3 % Dithionit	84,0	11,3
0,4 % Dithionit	84,1	11,3
0,5 % Dithionit	84,2	11,5
0,6 % Dithionit	84,2	11,5

Gleichzeitig erkennt man, daß der Erfolg minimal ist.

b) Die Kaolinsuspension von Versuch a wurde nach dem Ansäuern 4 Tage stehen gelassen. Dann wurden folgende Versuche durchgeführt:

Bleichen mit 0,5 % Dithionit wie bei Versuch a;

Bleichen mit 0,5 % Dithionit unter Erwärmung auf 70 °;

mit 0,5 % KMnO_4 versetzt und 1 Stunde gerührt, mit 0,5 % Na-Sulfit + 5 % Na-Dithionit versetzt und weitere 30 Minuten gerührt; der gleiche Vorgang bei 70 ° durchgeführt;

Tabelle:

	Weißgrad R 46	Gelbwert
Dithionit kalt	85,8	11,3
Dithionit heiß	85,9	10,8
Permanganat kalt	85,1	11,1
Permanganat heiß	86,2	10,6

(Der Einsatz von Permanganat erfolgte in Anlehnung an (126).

Es ist ersichtlich, daß bei längerem Einwirken der Säure der Bleicheffekt wesentlich verbessert wird. Bei pH 3,5 ist noch kein wesentlicher Angriff des Gitters zu befürchten, so daß der Erfolg in erster Linie auf eine erhöhte Löslichkeit der Eisen-Verbindungen zurückgeführt werden muß.

c) Kaolin Weißgrad 80,5

Unter Zusatz von 0,25 % Calgon PTH in Wasser suspendiert (200 g/l), mit H_2SO_4 auf pH 2,5 eingestellt, 15 Minuten gerührt, 1 % Na-Dithionit zugesetzt und weitere 15 Minuten gerührt.

Weißgrad gebleicht 82,0.

d) Kaolin Weißgrad 80,5

(Gleiches Ausgangsmaterial wie Versuch c)

Unter Zusatz von 0,25 % Calgon PTH in Wasser suspendiert (200 g/l), mit H_2SO_4 auf pH 2,5 eingestellt, 0,5 % KMnO_4 zugegeben und 1 Stunde gerührt. Dann 2 % Na-Dithionit zugesetzt und weitere 30 Minuten gerührt.

Weißgrad gebleicht 85,0.

e) Kaolin Weißgrad 68,0

(Grobfraktion von der Schlämmlung eines Jari-Kaolins)

Kaolin in Wasser suspendiert (200 g/l) und mit H_2SO_4 auf pH 2,5 eingestellt, 15 Minuten gerührt, 1 % Na-Dithionit zugesetzt und weitere 15 Minuten gerührt.

Weißgrad gebleicht 68,0 — keine Verbesserung.

f) Kaolin Weißgrad 68,0

(Gleiches Ausgangsmaterial wie Versuch e)

Kaolin in Wasser suspendiert (200 g/l) und mit H_2SO_4 auf pH 2,5 eingestellt, 0,5 % KMnO_4 zugesetzt und 30 Minuten gerührt, 1 % Na-Dithionit zugesetzt und 15 Minuten gerührt.

Weißgrad gebleicht 69,0.

g) Kaolin Weißgrad 68,0

(Gleiches Ausgangsmaterial wie Versuche e und f)

Unter Zusatz von 0,25 % Calgon PTH in Wasser suspendiert (200 g/l), mit H_2SO_4 auf pH 2,5 eingestellt, 0,5 % KMnO_4 zugesetzt und 1 Stunde gerührt, 2 % Na-Dithionit zugesetzt und weitere 30 Minuten gerührt.

Weißgrad gebleicht 69,0.

h) Kaolin Weißgrad 68,0

(Gleiches Ausgangsmaterial wie Versuche e, f und g)

Der Kaolin wurde nach US-Patent 3.097.801 (116) mit reinem klassiertem Quarzsand vermahlen: 100 g Kaolin, 800 g Sand und 300 ml Wasser, 1 Stunde in dem Topf einer Porzellankugelmühle mahlen lassen. Kornanteil unter $2\ \mu$ vorher 40 %, nachher 85 %.

Weißgrad des Kaolins nach der Mahlung 67,3.

Der gemahlene Kaolin wurde gebleicht wie bei Versuch g.

Weißgrad gebleicht 69,0.

i) Kaolin Weißgrad 85,5

Gebleicht wie bei Versuch e.

Weißgrad gebleicht 85,5 - ohne Erfolg.

j) Kaolin Weißgrad 85,5 (wie Versuch i)

Gebleicht wie bei Versuch g.

Weißgrad gebleicht 85,5 - ohne Erfolg.

k) Kaolin Weißgrad 85,5 (wie Versuch i, j)

Mit Sand gemahlen wie bei Versuch h. Weißgrad des gemahlene
Kaolins 85,5. Kornanteil unter 1 μ vorher 93,7 %, nachher 95,1 %.

Gebleicht wie bei Versuch g.

Weißgrad gebleicht 85,5 - ohne Erfolg.

l) Kaolin Weißgrad 85,5 (wie Versuch i, j, k)

Gebleicht wie bei Versuch g, jedoch vor Zusatz des Dithionits 0,5 %
Na-Äthylendiamintetraacetat als Komplexbildner zugegeben.

Weißgrad gebleicht 85,5 - ohne Erfolg.

m) Kaolin Weißgrad 85,5 (wie Versuch i, j, k, l)

Es wurde der Versuch unternommen, durch Aufweitung des Kaolinit-
gitters nach A. WEISS (124, 125) kombiniert mit einer Komplexie-
rung eventuell zwischen den Gitterschichten befindliches Fe zu ent-
fernen. Verwendung von NaF und Oxalsäure in Anlehnung an (127).

70 g Kaolin wurden mit 200 ml gesättigter Ammoniumacetat-Lösung
sorgfältig vermischt, dazu wurden 2 g NaF und 0,5 g Oxalsäure gründ-
lich eingerührt. Die Mischung blieb über Nacht stehen. Sie wurde dann
2 Stunden in einer Porzellankugelmühle gemahlen. Unter Zusatz von
viel Wasser wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde nochmals aufge-
schlämmt, wieder abfiltriert und dabei gründlich ausgewaschen.

Weißgrad gebleicht 85,5 - keine Verbesserung.

n) Kaolin Weißgrad 85,5 (wie Versuch i, j, k, l, m)

In Anlehnung an (127).

Unter Zusatz von 0,25 % Calgon PTH in Wasser suspendiert (100 g/l),
mit 2 % NaF und 0,5 % Oxalsäure bei 60 ° C eine Stunde gerührt.

Weißgrad gebleicht 85,5 - keine Verbesserung.

o) Kaolin Weißgrad 85,5 (wie Versuch i, j, k, l, m, n)

Kombination aus (126 und 127).

Kaolin mit 100 g/l in Wasser aufgeschlämmt und mit H_2SO_4 auf pH 2,5 eingestellt. Mit 1 % KMnO_4 und 2 % NaF eine Stunde gerührt. Dann wurde das Permanganat mit 2 % Na-Pyrosulfit reduziert, 0,5 % Oxalsäure zugesetzt und weitere 15 Minuten gerührt. Nach Zusatz von 2 % Na-Dithionit noch 30 Minuten gerührt. Weißgrad gebleicht 85,5 - ohne Erfolg.

Kommentar:

Ein Kaolin mit dem Weißgrad 80,5 ließ sich mit einer kombinierten Methode (zunächst Oxidation, dann Reduktion) bis auf 85,0 bleichen. Ein Kaolin mit dem Weißgrad 85,5 ließ sich mit sämtlichen untersuchten Methoden (nach den Erfahrungen aus zahlreichen anderen Versuchen waren dies die am ehesten erfolversprechenden) nicht mehr weiter bleichen.

Ein Kaolin mit dem Weißgrad 68,0 (Grobfraktion) ließ sich jedoch ebenfalls nur auf 69,0 bleichen.

Daraus ist zu schließen, daß sich wohl die schon an sich sehr weissen Kaoline schwerer bleichen lassen als die etwas dunkleren, daß aber auch die dunkleren nicht immer gut bleichbar sein müssen.

Speziell die Grobfraktionen des Jari-Kaolins ließen sich in keinem Fall bleichen, während die Bleichbarkeit der Feinfraktion sehr unterschiedlich war.

Aus den oben beschriebenen Versuchen und zahlreichen weiteren, hier nicht erwähnten, wurde eine Standard-Bleichmethode für den Jari-Kaolin entwickelt, nach der eine größere Anzahl von Proben behandelt wurde.

Dabei konnte davon ausgegangen werden, daß die kombinierte Anwendung von KMnO_4 und Dithionit bei diesem Kaolin vorteilhaft ist. Die Reduktion wurde in 2 Stufen vorgenommen, wobei das Permanganat zunächst mit Na-Pyrosulfit reduziert wurde, erst danach erfolgte die eigentliche Bleichung mit dem stärker reduzierenden Na-Dithionit. Damit trotz gründlichen Auswaschens eventuell noch verbleibendes Eisen die Ergebnisse der Remissionsmessungen nicht verfälschen konnte, wurde EDTA (Na-Äthylendiamintetraacetat) zugesetzt.

Einer Erklärung bedarf die Tatsache, daß bei den Versuchen mit Komplexbildnern nicht ein für die Komplexbildung günstigerer pH-Wert eingestellt wurde. Hierbei muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß sich während des Reduktionsvorganges der pH-Wert nach oben verschiebt, wahrscheinlich auf Grund einer formal folgendermaßen darstellbaren Reaktion: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SO}_2 + \text{H}_2 + 2 \text{NaOH}$.

Die tatsächlichen Reaktionen bei der Dithionit-Bleiche sind nach der vorhandenen Literatur noch nicht vollständig geklärt, weshalb diese rein formale Darstellung berechtigt erscheint.

Geht man von pH 2,5 aus, so gelangt man bei Einsatz der üblichen Dithionit-Mengen von 0,4 bis 0,6 % meist auf pH-Werte zwischen 4,5 und 5,5, also in einen für die Komplexbildung schon wesentlich günstigeren Bereich. Eine weitere Neutralisation ist in der Praxis nicht üblich, da sie (abgesehen von erhöhten Chemikalienkosten und Salzbelastung des Kreislaufwassers) die Filtrierbarkeit der Kaoline erschwert. Dies ist auf Grund des viel stärker negativen Zeta-Potentials bei neutralem pH-Wert zu verstehen (siehe auch 4.14).

Standard-Bleichmethode:

Unter Zusatz von 0,2 % Calgon PTH wird der Kaolin mit 100 g/l in Wasser suspendiert. Die Suspension wird auf ca. 70 ° C erhitzt und mit 1 n H_2SO_4 auf pH 3,0 eingestellt. Danach werden 0,5 % KMnO_4 zugesetzt und bei der gleichen Temperatur eine Stunde gerührt.

1 % Na-Pyrosulfit wird zugesetzt, nun wird die Heizung entfernt und etwas langsamer gerührt, nach 5 Minuten wird 1 % EDTA und 1 % Na-Dithionit zugesetzt. Nach weiteren 30 Minuten langsamen Rührens wird abfiltriert, gründlich ausgewaschen und bei 110 ° C getrocknet.

In der folgenden Tabelle sind die Remissionswerte der ungebleichten und der gebleichten Kaoline gegenübergestellt. Die erste Zeile unter einer Nummer ist der ungebleichte, die 2. der gebleichte Kaolin.

Tabelle:

Nr.	Weißgrad		Helligkeit	Farbort		Gelbwert
	R 46	R 457		x	y	
1	80,8	80,0	84,8	0,319 ₁	0,322 ₅	11,2
	83,5	82,7	87,5	0,318 ₂	0,322 ₆	10,6
2	82,5	81,3	86,4	0,319 ₂	0,322 ₉	11,0
	84,6	83,7	89,0	0,318 ₀	0,323 ₇	11,2
3	81,6	80,7	86,3	0,319 ₅	0,323 ₈	13,0
	84,7	83,9	89,0	0,317 ₈	0,323 ₂	10,8
4	80,0	79,1	84,8	0,320 ₆	0,323 ₇	13,0
	81,0	80,3	86,1	0,319 ₄	0,324 ₁	12,9
5	85,2	84,4	89,0	0,317 ₀	0,322 ₈	9,8
	86,0	85,4	90,2	0,316 ₇	0,323 ₀	9,8
6	79,1	78,3	83,4	0,319 ₀	0,323 ₁	12,1
	80,6	79,8	85,0	0,318 ₅	0,323 ₆	11,2
7	76,5	75,7	80,6	0,320 ₀	0,323 ₁	12,4
	77,2	76,5	81,5	0,319 ₁	0,323 ₄	11,8
8	79,8	79,1	83,7	0,319 ₁	0,322 ₂	10,7
	81,2	80,4	85,6	0,318 ₉	0,323 ₁	11,4
9	85,2	84,0	89,1	0,317 ₈	0,322 ₄	10,0
	85,0	84,3	89,0	0,317 ₆	0,322 ₅	9,9
10	87,4	86,8	90,4	0,315 ₆	0,321 ₁	7,7
	86,7	86,0	90,2	0,316 ₁	0,322 ₁	8,5
11	79,3	78,6	83,5	0,319 ₁	0,322 ₉	11,5
	78,5	77,8	82,9	0,318 ₉	0,323 ₃	11,4
12	79,7	78,9	84,0	0,320 ₃	0,322 ₇	11,6
	81,7	81,0	86,2	0,319 ₃	0,323 ₁	11,2

In der nächsten Tabelle wird der Bleicherfolg in Weißgrad-Punkten sowie die prozentuale Verbesserung des Weißgrades (Ausgangswert 100 %) dem Gehalt der Ausgangsproben an freiem Eisen gegenübergestellt.

Auf die Angabe des freien Eisens der gebleichten Substanzen wird bewußt verzichtet, da vom Auswaschen bedingte Schwankungen ein wirres Bild ergeben. Bei der zur Bestimmung dieses Wertes angewendeten Methoden wird ja das gesamte freie Eisen bestimmt, also sowohl das, welches beim Bleichen reduziert und komplexiert wurde und damit nicht mehr färbend wirkt, als auch das, welches von dem Bleichvorgang nicht erfaßt werden konnte und also noch färbt.

Tabelle:

Nr.	Weißgrad-Verbesserung		Freies Fe_2O_3
	Punkte	%	
1	2,7	3,3	0,0583
2	2,1	2,5	0,0414
3	3,1	3,8	—
4	1,0	1,3	0,1360
5	0,8	0,9	0,0336
6	1,5	1,9	0,1082
7	0,7	0,9	0,1446
8	1,4	1,8	0,1074
9	0	0	0,0887
10	0	0	0,0320
11	0	0	0,0726
12	2,0	2,5	0,0727

Bei oberflächlicher Überlegung erwartet man zunächst, daß die Bleichbarkeit der Kaoline in direkter Relation zum Gehalt an freiem Eisen stehen sollte.

Wenn man jedoch bedenkt, daß dieses freie Eisen in verschiedenen Formen vorliegt, wovon offenbar einige leichter anzugreifen sind als andere, so ist verständlich, daß ein solcher Zusammenhang nicht bestehen kann. Wir haben bereits in 4.2. gesehen, daß die schlechte Bleichbarkeit der Grobfraktion des Jari-Kaolins (trotz hohen Gehaltes

an freiem Eisen) mit größter Wahrscheinlichkeit auf die sehr gut ausgebildeten Hämatit-Kristalle zurückzuführen ist, die sehr schwer anzugreifen sind.

Ebenso läßt sich auch die vorhergehende Tabelle verstehen. Die Proben mit hohem Gehalt an freiem Eisen sind schlecht bleichbar. Sie enthalten Hämatit in der bei den Grobfractionen gefundenen gut kristallisierten Form.

Aber auch die Proben mit sehr geringem Gehalt an freiem Fe_2O_3 - bei gleichzeitig hohem Weißgrad - ließen sich schlecht bleichen.

Auch hier muß die geringe Menge des freien Eisens in einer schwer angreifbaren Form vorliegen.

Obwohl die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche an einem speziellen Kaolin ausgeführt wurden, lassen sich doch daraus zwei Schlußfolgerungen von allgemeiner Gültigkeit ziehen:

1. Es besteht kein Zusammenhang zwischen der Bleichbarkeit eines Kaolins und seinem Weißgrad.
Im allgemeinen sind Kaoline mit hohem Weißgrad (über 85 %) nur noch wenig zu bleichen. Jedoch können auch Kaoline mit geringeren Weißgraden sehr schwer oder garnicht bleichbar sein.
2. Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Bleichbarkeit eines Kaolins und seinem Gehalt an freiem Eisen, oder allgemeiner gesagt seiner chemischen Analyse.
Auch hier gilt, daß Kaoline mit sehr geringem Gehalt an freiem Eisen (ca. 0,03 % oder weniger) meist kaum noch zu bleichen sind (sie haben auch hohe Weißgrade).
Kaoline mit höherem Gehalt an freiem Eisen können jedoch ebenfalls schlecht bleichbar sein, wenn das Eisen in einer schwer angreifbaren Form vorliegt.

Um die Bleichbarkeit eines Kaolins zu beurteilen, muß man also stets Bleichversuche durchführen.

Bei den oben angestellten Überlegungen wurden Kaoline mit organischen färbenden Verunreinigungen (Huminate usw.) nicht mit einbezogen. Sie sind vom Fachmann leicht zu erkennen und werden oxidativ gebleicht. Bei ihnen ist ohnehin kein Zusammenhang mit dem freien Eisen zu erwarten.

4.6. Behandlung von Kaolinproben mit halbkonzentrierter HCl

Da normale Bleichmethoden (4.5.) teilweise bei den Jari-Kaolinen wenig Erfolg brachten, wurde untersucht, wieviel Eisen und Titan sich bei dem Auskochen der Proben mit halbkonzentrierter Salzsäure (ca. 18 %) lösen läßt. Bei 3 Proben wurde die Veränderung der Remissionswerte gemessen. Von den anderen beiden Proben werden nur die Remissionswerte der Ausgangsprobe angegeben. Der Anteil an freiem Fe_2O_3 der Ausgangsprobe wurde mit angegeben. Es wurden jeweils 10 g Kaolin mit 100 ml halbkonz. HCl 15 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und gründlich gewaschen. In einem aliquoten Teil des Filtrates wurde der Fe- und Ti-Gehalt bestimmt.

Tabelle: Analytische Werte

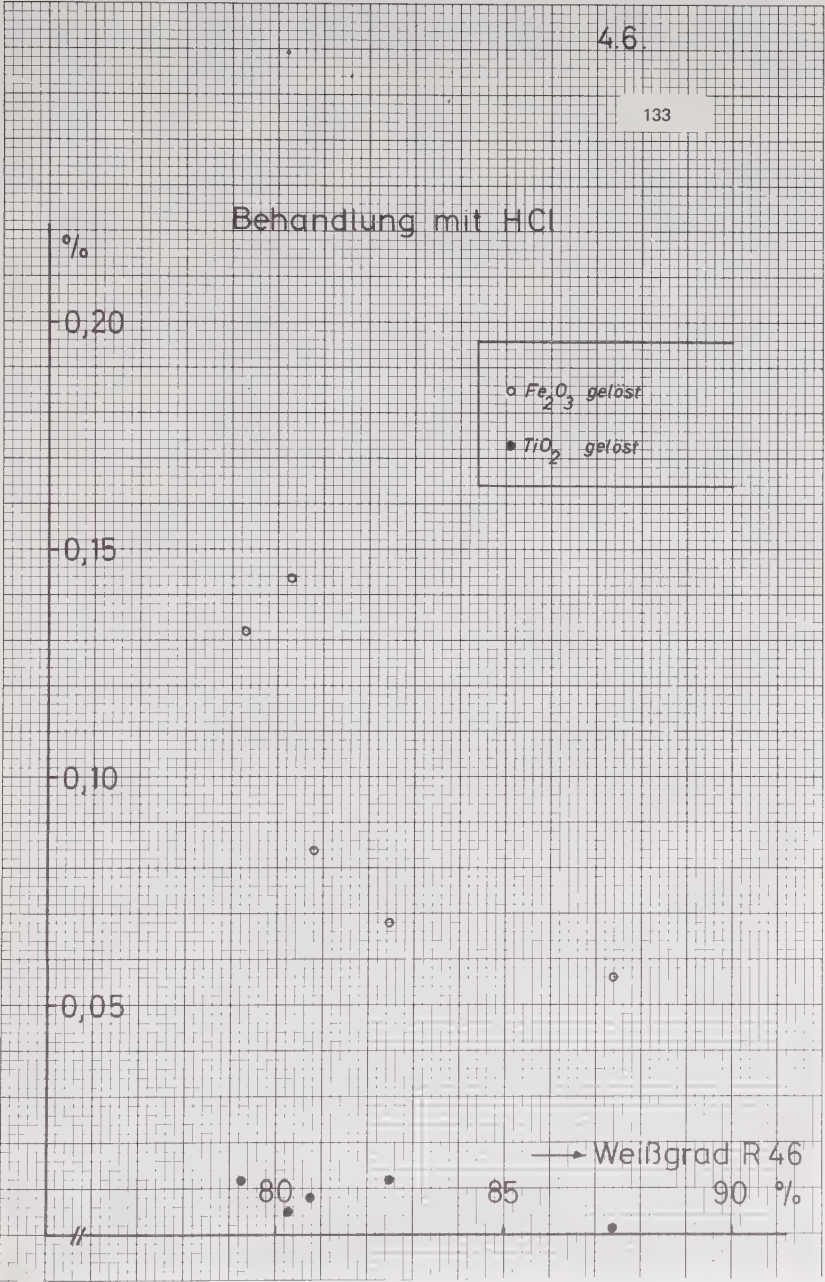
Nr.	Fe_2O_3 gelöst	TiO_2 gelöst	Fe_2O_3 frei
1	0,056 %	0,001 %	0,0320 %
2	0,144 %	0,005 %	0,0780 %
3	0,084 %	0,008 %	0,0583 %
4	0,132 %	0,012 %	0,0726 %
5	0,068 %	0,012 %	0,0414 %

Tabelle: Remissionsmessungen

Nr.	Weißgrad		Helligkeit	Farbort		Gelbwert
	R 46	R 457		x	y	
1	87,4	86,8	90,4	0,315 ₆	0,322 ₁	7,7
	87,1	86,5	90,4	0,315 ₃	0,321 ₈	8,1
2	80,3	79,7	84,7	0,319 ₉	0,322 ₆	11,4
3	80,8	80,0	84,8	0,319 ₁	0,322 ₅	11,2
4	79,3	78,6	83,5	0,319 ₁	0,322 ₉	11,5
	81,0	80,0	86,7	0,320 ₂	0,325 ₇	14,5
5	82,5	81,3	86,4	0,319 ₂	0,322 ₉	11,0
	85,3	84,2	89,4	0,317 ₄	0,323 ₅	10,8

Die 2. Zeile unter einer Nummer gibt jeweils die Werte der mit Säure behandelten Substanz wieder.

Der Zusammenhang zwischen den gelösten Mengen und dem Weißgrad der unbehandelten Substanzen wird in dem nachfolgenden Diagramm dargestellt.



Kommentar:

Ebenso wie die verschiedenen Bleichmethoden bringt auch die Behandlung mit halbkonz. HCl unterschiedliche Weißgradverbesserungen hervor. Daß der ohnehin schon sehr hohe Weißgrad der Probe 1 nicht mehr verbessert wurde, überrascht nicht. Dagegen wurde der Weißgrad der Probe 5 stärker verbessert als der von Probe 4, obwohl diese den geringeren Ausgangswert hatte.

Bei dieser recht rauen Behandlung wird selbstverständlich auch das Kaolinit-Gitter oberflächlich angegriffen. So könnte also das nach der Behandlung gelöst gefundene Titan auch aus dem Gitter stammen. Ebenso natürlich ein Teil des gelösten Eisens. Dafür spricht, daß stets mehr Eisen gelöst wurde als freies Fe_2O_3 zu ermitteln war. Bei der Beurteilung muß man eine gewisse Ungenauigkeit der Methode berücksichtigen. Das Auswaschen des Eisens ist recht schwierig. Man kann nicht zuviel Säure verwenden, damit das Filtrat nicht zu stark verdünnt wird. Bei einigen Versuchen (nicht den hier aufgeführten) wurde trotz gründlichen Auswaschens beim Trocknen der Substanz eine Braunfärbung beobachtet: zunächst gelöstes Eisen hat sich an der Oberfläche wieder abgeschieden.

Das Diagramm zeigt bei dem Vergleich gelöstes Fe_2O_3 - Weißgrad der Substanz immerhin eine gewisse Tendenz. Bei dem gelösten Titan dagegen ist kein Zusammenhang zu erkennen.

Hier kann bereits festgestellt werden, daß bei den obengenannten Fehlermöglichkeiten diese Methode sicher nicht gut geeignet ist, um den Zusammenhang zwischen chemischen Eigenschaften und Remissionswerten zu untersuchen.

4.7. Untersuchungen an ungarischen Kaolinen

Bei dem Kaolin K - 60 (Nr. 11) fallen einige Besonderheiten auf. Bei einem Fe_2O_3 -Gehalt von 3,22 % hat dieser Kaolin einen Weißgrad R 46 von 86,7 %. Dieser Eisengehalt ist der höchste bei allen in dieser Arbeit untersuchten Kaolinen, gleichzeitig liegt aber auch der Weißgrad in der Spitzengruppe.

Es war naheliegend, die beiden unterschiedlich fein geschlammten Proben eines ungarischen Rohkaolins, x - 172 I und II (Nr. 12 und 13), die in der Analyse dem Kaolin K - 60 sehr ähnlich sind, mit diesem zu vergleichen. Auch diese beiden Kaoline weisen einen sehr hohen Eisengehalt auf (I 3,06 %, II 2,98 %), die Weißgrade liegen jedoch deutlich unter dem von K - 60.

Auffallend ist ferner, daß der Gehalt an freiem Eisen bei K - 60 ungefähr doppelt so hoch ist wie bei X - 172 I und II. Für diese Eigenschaften mußte eine Erklärung gefunden werden. Die naheliegendste Vermutung ist, daß es sich bei K - 60 um einen gebleichten Kaolin handelt, bei dem das reduzierte Eisen nicht durch Ionenaustauscher entfernt wurde. Wie in 4.5. erläutert, bleibt im technischen Prozeß dann der überwiegende Teil des reduzierten freien Eisens im Kaolin. Da es nun jedoch 2-wertig anstatt 3-wertig vorliegt, wirkt es kaum noch färbend. Bei der Bestimmung des freien Fe_2O_3 wird es jedoch mit erfaßt.

Ein Hinweis darauf, daß diese Vermutung richtig sein könnte, ergab sich aus dem pH-Wert von K - 60 in wässriger Aufschlämmung. Dieser betrug bei Suspendierung von 10 g Kaolin in 100 ml ausgekochtem dest. Wasser 3,6. Dies ist ungewöhnlich, denn normalerweise ergeben Kaoline pH-Werte zwischen 5,5 und 7 (X - 172 I hat einen pH-Wert von 6,0). Da bei dem Bleichprozeß meistens Schwefelsäure verwendet wird, wäre damit der niedrige pH-Wert zu erklären.

Das 2-wertige Eisen in gebleichten Kaolinen läßt sich im allgemeinen leicht nachweisen. Wenn man eine Probe des Kaolins mit wenig Wasser anteigt und einige Tropfen 2.2'-Dipyridyl-Lösung zugibt, so entsteht durch Komplexbildung mit Fe^{2+} eine rötliche Färbung (vgl. 2). Außer dem läßt sich das 2-wertige Eisen leicht zu 3-wertigem oxidieren, wodurch sich der Weißgrad des gebleichten Kaolins meist deutlich verschlechtert (dies kann z.B. durch Erhitzen des Kaolins mit Wasserstoffperoxid geschehen).

Beide Reaktionen waren bei K - 60 negativ. So konnte also die Behauptung, K - 60 sei ein gebleichter Kaolin, nicht bewiesen werden. Es gelang jedoch festzustellen, unter welchen Bedingungen ein ge-

bleichter Kaolin, bei dem das 2-wertige Eisen nicht durch Ionenaustausch entfernt wurde, die oben genannten Reaktionen nicht eingeht. Dies ist der Fall, wenn das 2-wertige Eisen nach dem Bleichprozeß mit Phosphorsäure gebunden wird.

Der Nachweis wurde mit X - 172 I geführt. Der Kaolin wurde normal gebleicht und abfiltriert. Anschließend wurde der feuchte Filterkuchen sofort wieder in Wasser aufgeschlämmt und zu der Suspension 5 % H_3PO_4 bezogen auf Kaolin atro (als 85 proz. Phosphorsäure) zugesetzt. Der Kaolin wurde wieder abfiltriert und ausgewaschen. Die so erhaltenen Werte (freies Eisen und Remissionswerte) unterscheiden sich nicht von denen des normal gebleichten Kaolins (siehe Tabelle). Jedoch waren im Gegensatz zu dem normal gebleichten Kaolin die oben genannten beiden Nachweise erfolglos. Offensichtlich wird das Eisen als Phosphat so stark gebunden, daß es die üblichen Reaktionen nicht mehr eingeht.

Die Kaoline X - 172 I und II wurden bei pH 2,5 (Schwefelsäure) mit 0,5 % Na-Dithionit, bezogen auf den Kaolin, gebleicht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgezeichnet und noch einmal mit den Werten von K - 60 verglichen.

Tabelle:

Kaolin	Fe_2O_3 frei	Weißgrad		Helligkeit	Farbort		Gelbwert
	%	R 46	R 457		x	y	
K - 60	0,174	86,7	86,1	89,2	0,3137	0,3211	6,5
X - 172 I	0,086	82,5	81,8	86,5	0,3163	0,3236	10,5
X - 172 I gebl.	0,070	85,3	84,6	88,3	0,3145	0,3226	8,2
X - 172 II	0,093	81,5	80,8	84,4	0,3141	0,3202	7,2
X - 172 II gebl.	0,081	87,7	85,7	87,5	0,3140	0,3207	7,0

Wie zu erkennen ist, wurden durch den Bleichprozeß die Remissionswerte beider Kaoline denen des K - 60 angeglichen (vgl. auch graphische Darstellung der Farborte).

Wenn man jedoch die Weißgrade und die Helligkeit gegen den Gehalt an freiem Eisen aufträgt, so fällt K - 60 deutlich aus dem Zusammenhang. Bei den 4 Proben von X - 172 zeigt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit. Auffallend ist, daß X - 172 II gebleicht bei den Weißgraden etwas aus der Linie der übrigen herausfällt, während bei der

Helligkeit alle 4 Proben praktisch auf einer Linie liegen. K - 60 jedoch fällt völlig aus diesem Zusammenhang heraus. Ein etwas höherer Gehalt an freiem Eisen als in der Linie der anderen Proben dem Weißgrad von K - 60 entspräche, könnte damit erklärt werden, daß im technischen Prozeß das reduzierte Eisen weit weniger gut entfernt werden kann als im Labor. Tatsächlich bleibt erfahrungsgemäß meist der überwiegende Teil im Kaolin, da die wenigsten Anlagen über eine Möglichkeit zum Auswaschen des entwässerten Filterkuchens verfügen.

Dieser extrem hohe Gehalt an freiem Eisen jedoch, wie er bei K - 60 gefunden wurde, ist damit nicht zu erklären. Der entsprechende Weißgrad des ungebleichten Materials müßte zwischen 70 und 75 liegen, was äußerst unwahrscheinlich ist.

Obwohl also die Annahme, daß K - 60 ein gebleichter Kaolin ist, sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, ist der ungewöhnlich hohe Gehalt an freiem Eisen damit allein nicht zu erklären. Tatsächlich fallen alle 3 Proben der ungarischen Kaoline etwas aus dem Zusammenhang der übrigen Kaoline heraus, wie sich später zeigen wird.

Aus den Untersuchungsergebnissen sind noch 2 Besonderheiten hervorzuheben:

1. Alle 3 Proben haben ein für reine Kaolinite ungewöhnlich hohes Kationenaustauschvermögen (T-Wert).
2. Die elektronenmikroskopische Untersuchung ergibt für K - 60 ein völlig anderes Bild als für die beiden anderen Proben. K - 60 weist ungewöhnlich große, sehr regelmäßig geformte Kristalle auf. X - 172 I und X 172 II dagegen haben sehr kleine, unregelmäßig geformte Teilchen.

Ungarische Kaoline

4.7.

% Fe₂O₃ frei

x K-60

138

0,15

0,10

0,05

x X-172 II

x X-172 I

x X-172 II gebleicht

x X-172 I gebleicht

80

85

90 %

→ Weißgrad R 46

x K-60

0,15

0,10

0,05

x X-172 II

x X-172 I

x X-172 II gebl.

x X-172 I gebl.

80

85

90 %

→ Weißgrad R457

x K-60

0,15

0,10

0,05

x X-172 II

x

x X-172 I

x X-172 II gebl.

x X-172 I gebl.

80

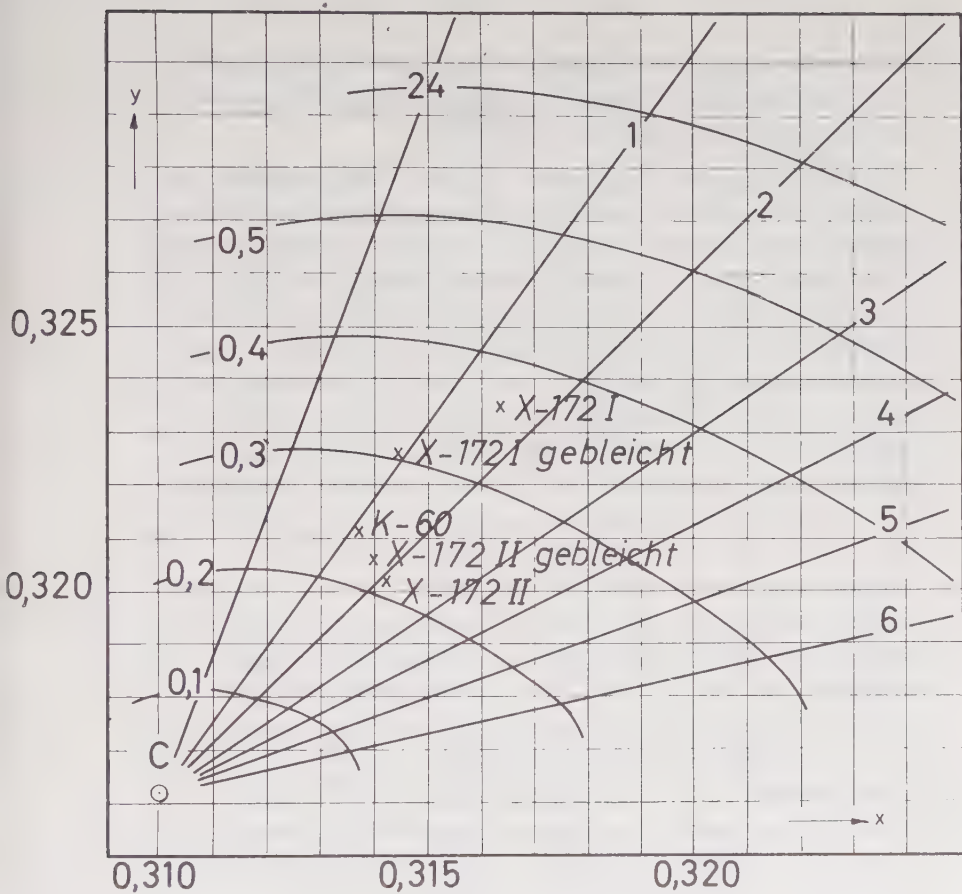
85

90

→ Helligkeit Y

Zu 4.7.

Normfarbtafel (Ausschnitt)



4.8. Remissionswerte gestrichener Papiere

Ein mit einem bestimmten Pigment als Hauptbestandteil der „Streichfarbe“ gestrichenes Papier weist im allgemeinen einen geringeren Weißgrad auf als das Pigment selbst (siehe auch 128).

Auf das Streichen von Papier braucht hier nicht weiter eingegangen zu werden. Einzelheiten kann man z.B. nachlesen in (129). Verwendet werden dafür Pasten mit Feststoffgehalten zwischen 50 und 60 Gewichts-%, am häufigsten 58 %. Sie enthalten zum überwiegenden Teil unter Zusatz von Dispergiermitteln in Wasser suspendierte Pigmente, vorwiegend anorganischer Natur. Dafür wird hauptsächlich Kaolin verwendet, in geringeren Mengen CaCO_3 , TiO_2 , BaSO_4 und andere. Die Suspension enthält ferner organische Bindemittel wie Stärke, Kasein und Kunststoff-Latices in Anteilen von meist 8 bis 20 Teilen auf 100 Teile Pigment. Während häufig nur ein einziges Pigment verwendet wird, ist das Bindemittel im allgemeinen eine Mischung aus mindestens zwei Komponenten.

Aus einer großen Anzahl von Labormessungen werden in der folgenden Tabelle einige Beispiele dargestellt. Die Streichpasten enthielten alle 60 Gewichts-% Feststoff, als Pigment nur den jeweils angegebenen Kaolin, 0,30 % Calgon PTH als Dispergiermittel und als Bindemittel 10 % enzymatisch abgebaute Stärke (Farinex TSC) und 20 % Kunststoff-Latex mit 50 % Feststoff (Acronal S 320 D), also insgesamt 20 % Bindemittel, gerechnet auf den Gesamtfeststoffgehalt. Die Streichpasten wurden mit Handrakeln aufgetragen, die gestrichenen Proben in einem Laborkalender satiniert. Die erste Zeile gibt jeweils die Remissionswerte des Kaolins an, die zweite Zeile die des gestrichenen Papiers.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß hier absichtlich Beispiele mit extrem hohen Auftragsstärken (Strichgewicht mehr als 30 g/m^2) ausgewählt wurden, damit Einflüsse des bestrichenen Papiers („Rohpapier“) ausgeschaltet waren. In der Praxis, wo aus Kostengründen häufig mit nicht sehr weißem Rohpapier und vor allem mit wesentlich geringeren Strichgewichten gearbeitet wird, ist der Weißgrad-Abfall vom Kaolin zum Papier häufig größer, jedoch durch einen sekundären Effekt (Durchscheinen des Rohpapiers), der uns hiernicht interessiert.

Tabelle:

Nr.	Weißgrad		Helligkeit		Farbort	Gelbwert
	R 46	R 457	Y	x	y	
1	83,6	82,7	87,0	0,3200	0,3208	11,2
	72,6	73,1	81,5	0,3228	0,3293	19,9
2	82,4	81,5	84,7	0,3185	0,3194	9,2
	73,9	73,0	79,3	0,3229	0,3256	14,7
3	84,4	83,5	87,5	0,3192	0,3207	10,6
	74,3	73,5	82,4	0,3212	0,3274	20,4
4	83,5	82,6	85,8	0,3178	0,3197	9,3
	73,2	72,3	79,3	0,3198	0,3275	17,5
5	83,6	82,7	86,9	0,3195	0,3208	11,0
	75,3	74,7	81,5	0,3220	0,3269	17,2
6	83,6	82,5	86,5	0,3171	0,3218	9,4
	74,2	73,2	79,4	0,3199	0,3263	15,8
7	89,0	88,5	92,1	0,3148	0,3210	6,8
	84,7	84,1	87,4	0,3133	0,3212	7,5
8	86,5	85,9	90,2	0,3158	0,3224	9,2
	81,3	80,4	86,4	0,3144	0,3222	9,5
9	86,2	85,4	90,3	0,3169	0,3231	9,7
	81,5	80,9	85,2	0,3166	0,3226	10,8
10	84,8	83,7	89,4	0,3178	0,3242	11,4
	78,3	77,7	84,3	0,3189	0,3263	15,7

Die Kaoline 7 bis 10 sind der Reihe nach „Supreme“, „SPS“, „Nuclay“ und „Lustra“. Die übrigen sind feinstgeschlämmte Jari-Kaoline, teilweise mit Farbstoffen nuanciert.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Abfall des Weißgrades nicht durch eine schlechte Farbe der Bindemittel erklärt werden kann. Da der Weißgrad gestrichener Papiere von großer Bedeutung ist, werden für diesen Zweck nur sehr reine und weiße Produkte verwendet.

Zur Bestätigung der oben dargestellten Ergebnisse seien hier noch Untersuchungsergebnisse zitiert, die ein Kaolinproduzent aus USA veröffentlicht hat (130). Dabei wurde die sogenannte „G.E. Brightness“ gemessen. (vgl. 4.9.).

Die Verhältnisse waren bei dieser Untersuchung allerdings praxisnäher als bei den vorher angeführten Versuchen. Es wurde ein Rohpapier mit 65,6 % G.E. Brightness und dem Flächengewicht 43 g/m² verwendet, das Strichgewicht war 10 g/m² (einseitig gestrichen). Mit Sicherheit verursacht hier das durchscheinende Rohpapier einen zusätzlichen Abfall des Weißgrades. Die Streichfarbe hatte 60 % Feststoff, es wurden 16,25 Teile Bindemittel auf 100 Teile Pigment verwendet (ausschließlich Stärke).

Tabelle:

Kaolin	G.E. Brightness %	G.E. Brightness %
	Kaolin	Papier
Hydrasperse	85,7	71,1
Hydrafine	87,2	72,3
Supreme	89,4	74,2
SPS	90,0	73,9
Dinkie A	86,8	72,0

Zur Erklärung des Phänomens muß man die Theorie von KUBELKA und MUNK (43) heranziehen, nach der die Remission umgekehrt proportional dem Streukoeffizient und damit proportional der Intensität des Streulichts ist (2.1.1.).

GATE (128) zeigte, daß der Weißgrad einer auf einer Glasplatte durch Eintrocknen der Suspension aufgetragenen Kaolinschicht immer geringer ist als der des gemahlene Kaolins. Der Abfall ist umso stärker, je besser der Kaolin entflokt ist. Die Ergebnisse konnten durch eigene Versuche bestätigt werden.

Die Streulichtintensität wird um so geringer, je geordneter die Plättchen sich Fläche an Fläche ablagern. Im Strich des Papiers tun sie dies in hohem Maße, wie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten (z.B.90).

Hinzu kommt, daß der Brechungskoeffizient durch die Bindemittel verringert wird, wodurch wiederum eine geringere Streuungsintensität resultiert (131).

Erwähnt sei noch, daß Papiere oft mit optischen Aufhellern versetzt werden (132, 133). Um den dadurch veränderten Weißgrad zu messen, muß man eine Lichtquelle mit erhöhtem UV-Anteil verwenden (134). Prinzipiell könnte man auch Kaoline so aufhellen, bisher wird dies jedoch nicht getan.

4.9. Weißgrad-Vergleichsmessungen

Wie eingangs erwähnt (2.1.2.), unterscheiden sich die in USA nach der TAPPI-Norm (48) gemessenen Weißgrade (meist als Brightness G.E.bezeichnet) selbst bei Verwendung des gleichen Filters von den mit dem Zeiss ELREPHO gemessenen Werten. Um einen Vergleich der hier gemessenen Werte mit den in der amerikanischen Literatur angegebenen durchführen zu können, wurden von 5 verschiedenen Proben Vergleichsmessungen durchgeführt.

Die TAPPI-Standard-Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. G. KLAMMER vermittelt.

Tabelle:

Nr.	Zeiss ELREPHO		TAPPI-Standard (G.E.)
	R 46	R 457	
1	76,5	75,7	79,1
2	79,3	78,6	81,0
3	82,1	81,2	84,1
4	85,2	84,0	86,5
5	87,4	86,8	88,7

Die Differenz zwischen den R 46-Werten und den TAPPI-Standard-Werten scheint bei höheren Weißgraden geringer zu werden. In allen Fällen sind die TAPPI-Werte höher.

Erstaunlicherweise sind im Gegensatz dazu die mit dem Original-TAPPI-Filter R 457 im ELREPHO gemessenen Werte niedriger als die mit dem Filter R 46 gemessenen Werte.

Da der Unterschied in der Geometrie der Meßsysteme begründet ist (bei dem General Electric Gerät ist nicht für weitgehenden Ausschluß der direkten Reflexion von der Messung gesorgt), kann kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen den Meßwerten beider Systeme erwartet werden.

Bei der Messung von Papieren ergeben sich je nach Glanz des Papiers oft ganz andere Relationen als die oben gezeigten (138).

4.10. Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Mit diesen Untersuchungen sollte vor allem versucht werden, näheren Aufschluß über die Verteilung des Eisens und des Titans in den Kaolinproben vom Rio Jari zu gewinnen. Da über die Grobfractionen mit der Lichtmikroskopie gute Informationen gewonnen werden konnten (4.2.), interessierten hier nur die Feinfraktionen bzw. der Gesamtkao-
lin.

Die im folgenden beschriebene Untersuchung wurde von Herrn Prof. Dr. VON PLATEN, Mainz, durchgeführt. Dafür sei auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

Es wurde versucht, durch Abtasten einzelner Kaolinitkristalle mit dem Elektronenstrahl (line scan) Aufschluß darüber zu gewinnen, ob das Eisen über den ganzen Kristall gleichmäßig verteilt ist oder an bestimmten Stellen konzentriert vorliegt. Dieser Aufschluß war aus den nachfolgend beschriebenen Gründen nicht mit absoluter Sicherheit zu gewinnen.

Für die Untersuchungen wurden im Elektronenmikroskop einzeln liegende, saubere Kaolinit-Kristalle, die mit Sicherheit nicht Bestandteil von Agregaten waren, ausgewählt. Solche Kristalle haben bei dem Jari-Kaolin einen Flächen-Durchmesser von ca. $1\text{ }\mu$. Die größten Kristalle wurden analysiert.

Da der Elektronenstrahl einen Durchmesser von fast $1\text{ }\mu$ hatte, konnte trotz line scan im wesentlichen nur der Gesamteisengehalt des Kristalls ermittelt werden. Um die tatsächliche Verteilung auf einer Fläche von $1\text{ }\mu$ Durchmesser zu messen, müßte der Strahl einen Durchmesser von höchstens $0,1\text{ }\mu$ haben, was anscheinend bei den bis jetzt vorhandenen Geräten nicht erreichbar ist. Mit Sicherheit konnte jedoch festgestellt werden, daß alle so untersuchten Kristalle einer Probe den gleichen Eisengehalt hatten, der im Rahmen der Meßgenauigkeit dem Gesamteisengehalt der Probe entsprach.

Das bedeutet, daß praktisch der gesamte in der Probe vorhandene Gehalt an Fe in sauberen, im Elektronenmikroskop isoliert erkannten, von irgendwelchen Anhaftungen freien Kaolinitkristallen enthalten war; und dies, soweit erkennbar, gleichmäßig über den gesamten Kristall verteilt.

Eine weitere Untersuchung wurde von Herrn Dr. G. STADLER, Krefeld, durchgeführt, wofür ebenfalls an dieser Stelle nochmals gedankt sei. Hierfür wurden aus unversehrten Stücken des Rohkaolins vom Rio Jari eine deutlich rot gefärbte Probe (Probe 1 „häma-

tithaltig'') und eine äußerst weiße Probe (Probe 2, „hämatitfrei'') ausgewählt. Von den Proben wurde je ein Anschliffpräparat (Maschinenschliff) hergestellt, was sich als sehr schwierig erwies, da wegen der geplanten Mikrosondenanalyse nicht mit Kunstharz verfestigt werden konnte.

Für die Untersuchung wurde im Lichtmikroskop je eine geeignete Stelle der Oberfläche ausgewählt. Mit dem Elektronenstrahl wurde eine quadratische Fläche mit 0,3 mm Kantenlänge auf jeder Probe abgerastert. So wurde zunächst das Oberflächenbild der untersuchten Stelle und dann die Elementverteilung von Si, Al, Fe und Ti ermittelt. Die Ergebnisse wurden photographisch festgehalten und sind hier als Abbildungen angefügt. Bei den Elementverteilungen bedeuten hellere Stellen Konzentrationsanreicherungen des jeweiligen Elements.

Rechts oben ist die Oberfläche der untersuchten Probe zu erkennen (se^+), es handelt sich um ein positives Elektronenbild der absorbierten Elektronen (Probenstrombild). Die Elementverteilungen darunter sind gekennzeichnet.

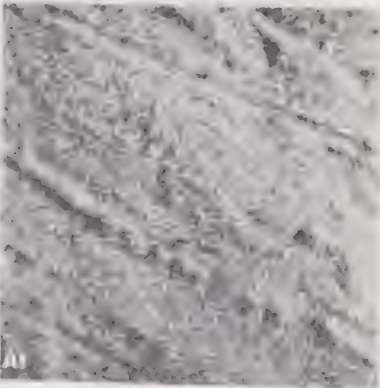
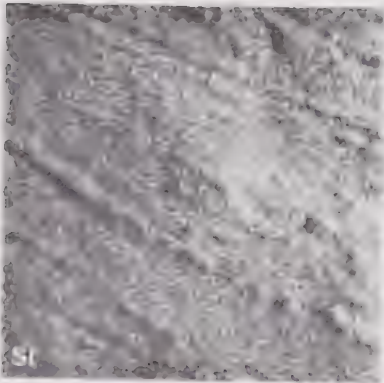
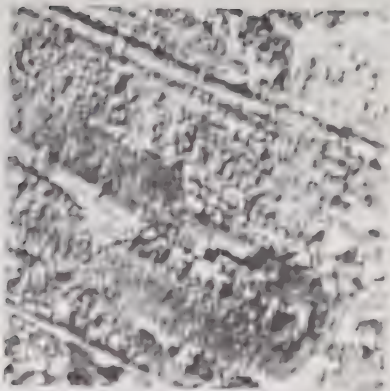
Wie zu erwarten ist die Verteilung von Si und Al vollkommen gleichmäßig (die Schatten stammen von den Schleiff-Furchen). In beiden Proben-Flächen war kein Quarz enthalten.

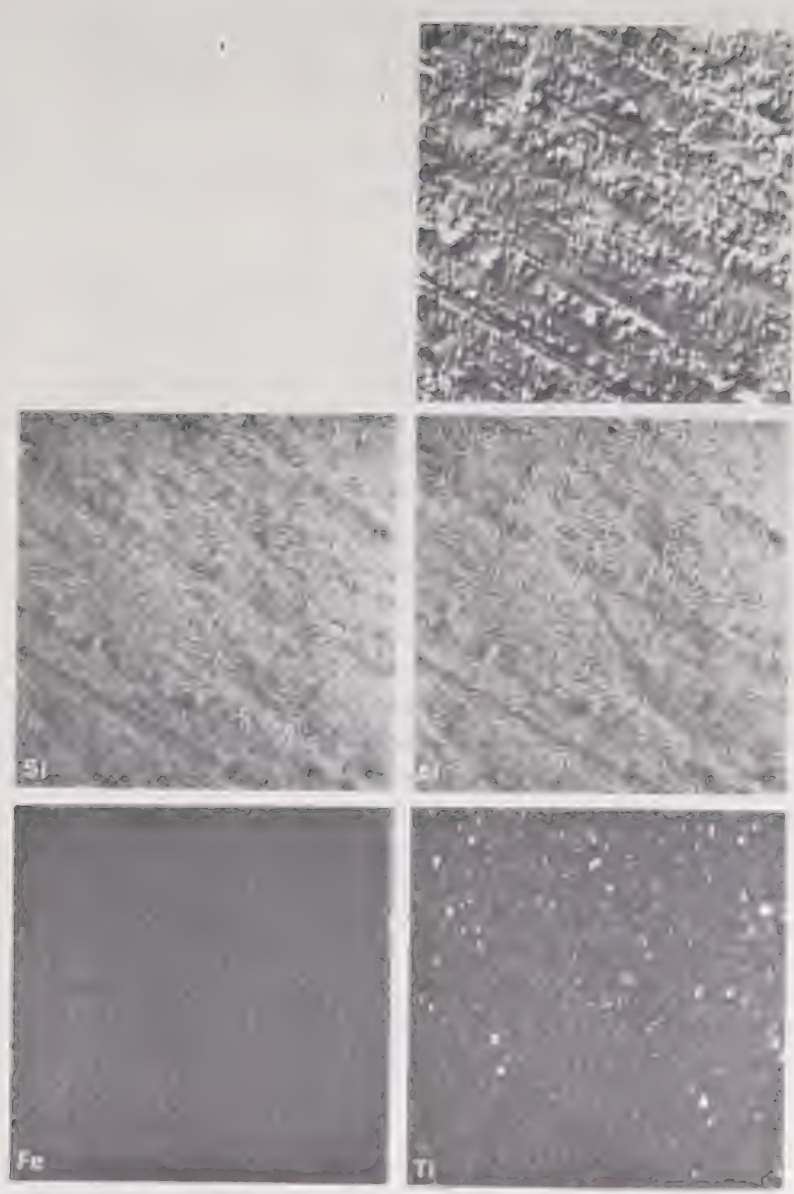
Bei Probe 1 sieht man sowohl bei Fe als auch bei Ti eine unregelmäßige Elementverteilung, gekennzeichnet durch helle Flecken auf grauem bis schwarzem Hintergrund. Bei Probe 2 ist die Fe-Verteilung fast ebenso gleichmäßig wie die Si- und Al-Verteilung. Die Ti-Verteilung ist auch hier sehr ungleichmäßig, durch zahlreiche helle Flecken gekennzeichnet, wenn auch der Untergrund hier grauer wirkt als bei Probe 1, was darauf hindeuten könnte, daß bei der weißen Probe ein Teil des Ti sehr fein und gleichmäßig verteilt vorliegt.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann festgehalten werden, daß die in 4.2. getroffene Feststellung, daß die rötliche Färbung von Hämatitkristallen auf der Oberfläche der Kaolinit-Agglomerate herrührt, bestätigt wird.

Da jedoch, wie die übrigen Untersuchungen zeigten, der Eisengehalt bei sehr weißen Proben nur wenig geringer ist als bei rötlich gefärbten, muß der überwiegende Teil des Eisens, wie in Probe 2 zu erkennen, sehr gleichmäßig verteilt vorliegen. Im Hinblick auf das Titan muß hier aus der mineralogischen Untersuchung der Grobfraktion

(4.2.), wo keine nennenswerten Mengen an Titanmineralen entdeckt werden konnten, und der Mikrosonden-Untersuchung der Rohkaolin-Proben der Schluß gezogen werden, daß äußerst feinteilige Titanminerale (evtl. kryptokristalliner Anatas) im Rohkaolin in Zusammenballungen vorliegen, die jedoch offenbar beim Schlämmen des Kaolins sofort verteilt werden.





4.11. Kristallinität der Kaoline

Aus der Intensität und Schärfe der Röntgenbeugungslinien kann man Rückschlüsse auf den Grad der Kristallinität ziehen.

Diese Eigenschaft kann dem Geologen Anhaltspunkte über die Genese der Lagerstätte liefern. Vor allem scheint sie aber auch mit einigen technologisch wichtigen Eigenschaften verknüpft zu sein, worüber später noch diskutiert wird.

Die hier untersuchten englischen und nordamerikanischen Kaoline können alle als „gut kristallisiert“ bezeichnet werden, ebenso der Kaolin aus Hirschau.

Dies ist jedoch nicht der Fall bei den Kaolinen vom Rio Jari. Alle untersuchten Proben wiesen einen bestimmten Gitterfehler auf, der sich im Röntgenbeugungsdiagramm zeigt. Im Bereich $2\theta = 20$ bis 24° beobachtet man bei gut kristallisiertem Kaolinit 4 Linien, und zwar bei $20,0^\circ$, $20,5^\circ$, $21,4^\circ$ und $23,3^\circ$.

Diese Linien sind bei dem Jari-Kaolin verschmolzen zu einer von 24 bis 20° gleichmäßig ansteigenden, dann scharf abfallenden Intensität.

Diese Eigenart ist charakteristisch für Kaoline vom sog. „Fireclay“-Typ (135). Bei diesen Kaolinen sind jedoch auch die übrigen Linien, vor allem die 001-Linie ($2\theta = 12,5^\circ$) und die 002-Linie ($2\theta = 25,1^\circ$), die intensivsten Linien im Röntgenbeugungsspektrum des Kaolinitis, stark geschwächt. Dies ist bei den Proben des Jari-Kaolins nicht der Fall, im Gegenteil sind bei manchen Proben dieses Kaolins diese charakteristischen Linien schärfer und intensiver als bei den meisten englischen und nordamerikanischen Kaolinen.

Man muß den Jari-Kaolin also dem von BRINDLEY sogenannten Typ des „b-axis disordered kaolinite“ zuordnen (136).

Hierbei handelt es sich um eine Fehlordnung lediglich in Richtung der kristallographischen b-Achse, und zwar um eine Verschiebung der Schichten gegeneinander um Beträge von $n \cdot b/3$. Es ist anzunehmen, daß solche gestörten Kaolinitkristalle in Richtung der b-Achse eine leichtere Spaltbarkeit aufweisen als ungestörte Kristalle. So dürfte es zu verstehen sein, daß in dieser Weise fehlgeordneter Kaolinit häufig besonders dünne Kristall-Plättchen aufweist, wie es auch bei dem Jari-Kaolin beobachtet wurde.

F. J. ECKHARDT (137, 138) glaubte zeigen zu können, daß bei dem Kaolinit der Kaolin-Kohlentonsteine des Ruhrkarbons ein Zusammen-

150

hang besteht zwischen dem Grad der b-Achsen-Fehlordnung und der Inkohlungstemperatur. Bei Inkohlungstemperaturen oberhalb 200 ° war keine Fehlordnung mehr zu beobachten. G. STADLER konnte dagegen nachweisen, daß kein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Inkohlungstemperatur und Fehlordnung besteht (139).

Bei diesen Tonsteinen (siehe 140) wird eine Genese durch Umbildung des Primärsedimentes unter dem Einfluß humider Wässer über ein kolloides Zwischenstadium angenommen. Das bedeutet also Kristallisation aus einem Gel.

Es ist nicht anzunehmen, daß sich ein solcher Zusammenhang zwischen Temperatur und Fehlordnungsgrad - wenn er überhaupt bestünde - von diesem Spezialfall auf andere Typen der Genese übertragen läßt. Die Ursache für die Fehlordnung des Jari-Kaolins ist ungeklärt. Verschiedene Autoren haben Zusammenhänge zwischen der Kristallinität eines Kaolins und einigen anderen Eigenschaften beobachtet. Allerdings wird in diesen Arbeiten nicht zwischen den verschiedenen Arten und Graden der Fehlordnung unterschieden, so daß es ungewiß ist, inwieweit diese Beobachtungen für den Jari-Kaolin Geltung haben sollten.

Nach der Arbeit von MURRAY und LYONS (141) soll ein gewisser Zusammenhang bestehen zwischen der Kristallinität und dem Gehalt an Begleitelementen wie Eisen, Titan und Mangan. Ein direkter Zusammenhang mit dem Weißgrad wurde allerdings in dieser Arbeit noch nicht beobachtet. In einer späteren Arbeit (142) wird weitergehend eine direkte Beziehung zwischen dem Grad der Kristallinität und dem Weißgrad sowie der Opazität gestrichener Papiere (bei Verwendung des betreffenden Kaolins als Pigment) postuliert. MURRAY und LYONS (143) glauben ferner festgestellt zu haben, daß fehlgeordnete Kaoline in konzentrierter wässriger Suspension stets eine höhere Viskosität aufweisen als gut kristallisierte. Zur Beurteilung dieser Arbeiten im Zusammenhang mit dem Jari-Kaolin muß man den oben angedeuteten Vorbehalt berücksichtigen. Wie wir gesehen haben, ist der Jari-Kaolin nicht im eigentlichen Sinn schlecht kristallisiert, er weist nur eine bestimmte, offenbar symmetrische, Fehlordnung auf. In den Kaolinlagerstätten der USA gibt es dagegen ausgesprochen schlecht kristallisierte Kaoline, deren gesamtes Röntgenbeugungsspektrum in seiner Intensität und Linienschärfe stark geschwächt ist.

Immerhin trifft die Beobachtung des stärkeren Vorkommens von Begleitelementen (141) auf den Jari-Kaolin zu (mit Ausnahme von Mangan, welches nicht nachgewiesen werden konnte). Die Beobachtung

hinsichtlich der Viskosität (143) trifft jedoch keineswegs zu, wie die Messungen in 4.13. zeigen. Gerade der Jari-Kaolin weist bei geeigneter Aufbereitung eine äußerst geringe Viskosität auf. Er ist allerdings (auf Grund seiner höheren Oberfläche) anfälliger gegen viskositätserhöhende Zusätze als andere Kaoline. So kann bei oberflächlicher Untersuchung dieses Kaolins auch der Eindruck entstehen, er habe eine hohe Viskosität.

Gänzlich unzutreffend ist jedoch die Feststellung, daß die Opazität von Papieren, welche mit einem fehlgeordneten Kaolin gestrichen wurden, geringer sein sollte als bei gut kristallisierten Kaolinen. Da solche Kaoline oft dünnere Plättchen aufweisen, ergeben sie bei gestrichenen Papieren einen höheren Glanz. Dies stellten später auch MURRAY und LYONS (143) selbst fest. Aus dem gleichen Grund ist zu erwarten, daß sie ebenfalls höhere Opazität ergeben (kleinere Teilchen streuen das Licht stärker als größere). Dies wurde bei dem Jari-Kaolin auch beobachtet.

Es bleibt also festzuhalten, daß der Jari-Kaolin zwar eine bestimmte Fehlordnung aufweist, in mancher Hinsicht jedoch als ausgesprochen gut kristallisiert gelten muß.

Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß keiner der in der Literatur für schlecht kristallisierte Kaoline beschriebenen technologischen Nachteile bei dem Jari-Kaolin beobachtet wurde. Da ein typischer schlecht kristallisierter Kaolinit bei den Untersuchungen nicht zur Verfügung stand, konnten die Literaturangaben in dieser Hinsicht nicht geprüft werden.

4.12. **Aufnahmen mit dem Raster-Elektronenmikroskop**

Es werden Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Jari-Kaolins „Ch. III S“ und des englischen Streichkaolins „China Clay SPS“ wiedergegeben.

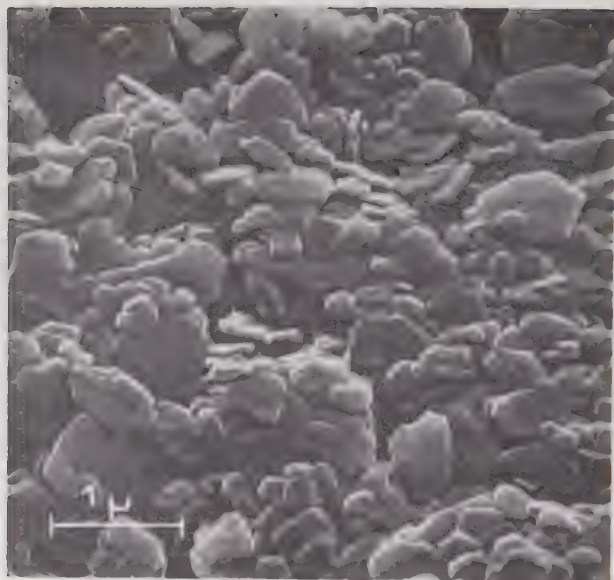
Die Aufnahmen wurden von Herrn Dr. H. KLINGELE, Labor für Raster-Elektronen-Mikroskopie, München, angefertigt. Dafür sei auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

Der Vergleich mit den in Durchstrahlungstechnik aufgenommenen Bildern in 3.3. zeigt, daß die Raster-Aufnahmen zwar viel plastischer sind, feine Strukturmerkmale der einzelnen Teilchen jedoch nicht so gut wiedergeben können.

Bei dem Vergleich der beiden untersuchten Kaoline fällt auf, daß die Teilchen des Jari-Kaolins um mindestens die Hälfte im Durchschnitt kleiner sind als die des englischen SPS. Dies war auch aus den Aufnahmen in 3.3. zu entnehmen.

Viel deutlicher als bei den Durchstrahlungsaufnahmen erkennt man jedoch einen weiteren Unterschied bei den Raster-Aufnahmen: Der SPS weist teilweise sehr dicke Kristallplatten und zusammenhängende Stapel auf, was bei dem Jari-Kaolin nicht zu beobachten ist. Technologisch, vor allem bei der Anwendung als Streichpigment in der Papierindustrie, ist dies besonders wichtig.

Das Beispiel läßt erkennen, daß bei der Untersuchung von Kaolinen die eine Technik nicht die andere ersetzen kann. Beide haben nebeneinander ihre volle Bedeutung.



Ch. III S 19.000 - fach



Ch. III S 48.000 - fach



SPS 19.000 - fach



SPS 20.000 - fach

4.13. Rheologie der Kaolinsuspensionen

Obwohl nicht zu dem hier bearbeiteten Thema gehörig, soll zur vollständigen Beschreibung der untersuchten Kaoline noch etwas zur Rheologie von wässrigen Kaolinsuspensionen gesagt werden. Wie bereits mehrfach erwähnt, gehört ein großer Teil der untersuchten Proben zu den sogenannten „Streichkaolinen“. Dies sind Kaoline, die als Pigmente in Pasten verwendet werden, mit denen Papiere zur Verbesserung verschiedener Eigenschaften bestrichen werden (vgl. auch 4.8.).

Zum Bestreichen werden unterschiedliche Maschinentypen eingesetzt. Die modernsten dieser Maschinen arbeiten so, daß eine aufgetragene Schicht der Streichfarbe mit einem Blattrakel („Messer“ oder engl. „blade“) auf die vorgesehene Schichtdicke abgestreift und gleichzeitig geglättet wird. Diese Schichtdicke liegt meist im Bereich von höchstens einigen 10 μ . Das Papier läuft dabei mit Geschwindigkeiten von bis zu über 1000 m/Min. durch die Maschine. Bei diesen Geschwindigkeiten treten natürlich an dem sehr engen Spalt enorme Scherkräfte auf. Da man im allgemeinen mit Streichfarben von 58 - 60 % Feststoffgehalt arbeitet (speziell bei den sehr schnellaufenden Maschinen kann man wegen der Trocknungsprobleme keine geringeren Feststoffgehalte verwenden), müssen die Pigment-Bindemittel-Suspensionen also mit Hilfe von Dispergiermitteln auf eine relativ geringe Viskosität gebracht werden. Hierbei sind zwei Dinge zu beachten:

- a) Abgesehen von den Bindemitteln, die durch chemische Einflüsse niedrigviskos eingestellt werden können, haben die Pigmente recht unterschiedliche Viskositäten. Bei natürlichen Produkten wie den Kaolinen sind diese nur in begrenztem Maß durch den Aufbereitungsprozeß zu beeinflussen, also als vorgegebene Größen zu betrachten.
- b) Die Pigmentsuspensionen und die Pigment-Bindemittel-Suspensionen sind strukturviskos, das heißt ihre Viskosität nimmt mit steigenden Schergeschwindigkeiten ab.

Man müßte also mit Schergeschwindigkeiten messen, die denen am Rakelspalt entsprechen. Bei den genannten Geschwindigkeiten der Maschinen sind diese jedoch so hoch, daß man bisher noch keine Möglichkeit hat, diese Forderung meßtechnisch zu bewältigen. Auch Messungen im Bereich von ca. 2 Zehnerpotenzen unter den für die Maschine berechneten Schergeschwindigkeiten sind noch recht schwierig und aufwendig.

Für den Vergleich verschiedener Pigmente hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften begnügt man sich in der Praxis der Papierindustrie daher mit einem Gerät, welches recht geringe Schergeschwindigkeiten entwickelt. Dies ist das „Brookfield Viskosimeter“, ein Rotationsviskosimeter mit mehreren Geschwindigkeiten und mehreren Rotoren („Spindeln“).

Allgemein verbreitet und für Vergleiche gut geeignet ist die z.B. in (144) beschriebene Methode der „Bestimmung der Viskositätskonzentration bei Standardviskosität“. Durch Messung der Viskosität bei mehreren verschiedenen Feststoffgehalten kann man graphisch den Feststoffgehalt ermitteln, bei dem eine Suspension genau die Viskosität 500 cP hätte. Diesen Feststoffgehalt bezeichnet man als Viskositätskonzentration. Je höher diese ist, um so besser ist das Pigment für den Einsatz in Streichfarben geeignet. In der folgenden Tabelle führen wir die Viskositätskonzentrationen einiger Kaoline an. Alle Messungen erfolgten mit Calgon PTH als Dispergiermittel. Als Dispergiermittelbedarf wird die Menge an Calgon angegeben, bei der minimale Viskosität erreicht wird. Sie wird vor der eigentlichen Messung bestimmt und selbstverständlich bei der Messung angewendet.

Tabelle:

Kaolin	Viskositätskonzentration	Dispergiermittelbedarf
	Gew.-%	% Calgon PTH
Supreme	64,3	0,35
SPS	68,8	0,30
Dinkie A	67,5	0,20
Dinkie Spezial	69,8	0,20
Ch. III S	74,0	0,30
BS-2 D	74,4	0,25
X - 224	75,0	0,20

Einen absoluten Qualitätsvergleich liefern diese Messungen allerdings auch nicht, denn zwei Faktoren wurden dabei noch nicht berücksichtigt:

a) Die Kaoline sprechen auf unterschiedliche Dispergiermittel verschieden an. Kleinere Unterschiede können durch die Wahl eines für den jeweiligen Kaolin optimalen Dispergiermittels kompensiert werden.

b) Die Kaoline erreichen ihr Viskositätsminimum bei verschiedenen pH-Werten, allerdings wiederum abhängig vom Dispergiermittel. Für die Praxis haben beide Punkte keine große Bedeutung mehr, wenn Pigmentgemische eingesetzt werden.

Wie unterschiedlich Dispergiermittel wirken können, zeigt eine Untersuchung, bei der an einem bestimmten Kaolin 14 verschiedene - durchweg qualitativ hochwertige - Dispergiermittel geprüft wurden. 5 davon sind bereits bei der Vorprüfung (Dispergiermittelbedarf) als zu wenig wirksam aus. Bei den restlichen lag die erreichbare Viskositätskonzentration zwischen 66,9 und 75,0 Gewichts-% bei Dispergiermittelbedarf zwischen 0,25 % und 0,40 %. Calgon PTH wird in der westeuropäischen Literatur häufig als Standard-Produkt für Vergleichsuntersuchungen eingesetzt, weil es ein recht universell wirksames und in der Praxis häufig verwendetes Produkt ist. Bei der oben genannten Untersuchung - wie auch bei anderen - war es nicht immer das wirksamste, jedoch stets in der Spitzengruppe. Auch das rechtfertigt seinen Einsatz für Vergleichsmessungen.

Ganz kurz wollen wir noch auf den Einfluß der Vorbehandlung des Kaolins während des Aufbereitungsvorgangs auf die Rheologie des Fertigproduktes eingehen. Dabei müssen vor allem mechanische und chemische Einflüsse unterschieden werden. Mechanische Einflüsse können viskositätsvermindernd wirken. Uns interessieren hier nur chemische Einflüsse. Diese wirken durch Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des Kaolins, z.B. hinsichtlich der austauschfähigen Kationen, häufig viskositätserhöhend.

Vermutlich sind diese Einflüsse um so stärker, je größer die spezifische Oberfläche des Kaolins ist. Der Kaolin vom Rio Jari in feinstgeschlämmter Form war deshalb für diese Frage ein gutes Studienobjekt.

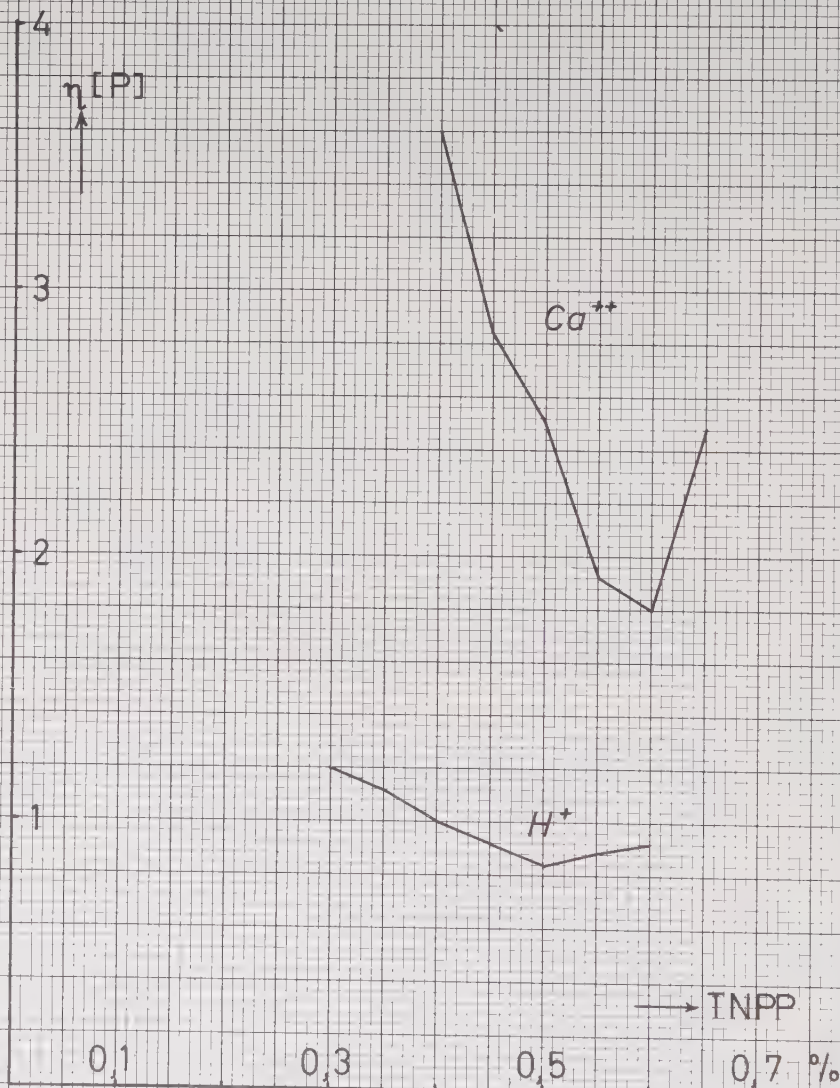
Aus den Untersuchungen sei hier nur ein Beispiel herausgegriffen, welches den Einfluß zweier verschiedener Ionen (H^+ und Ca^{++}) auf den Kaolin zeigt. Sie wurden der Suspension nach der Schlämzung mit Dispergiermittel vor dem Filtrieren und Trocknen zugesetzt. Die anschließenden Viskositätsmessungen zeigen, daß der Einfluß teilweise irreversibel zu sein scheint, mindestens in den vergleichsweise kurzen Zeiten, in denen das Material dem Einfluß des Dispergiermittels ausgesetzt ist. Es wurde Tetranatriumpyrophosphat (TNPP) verwendet, welches in der US-Literatur häufig für Vergleichsuntersuchungen benutzt wird. Es ist meist nicht so wirksam wie Calgon PTH.

Das beigefügte Diagramm zeigt den Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Dispergiermittelmenge. Gemessen wurde mit dem Brookfield-Viskosimeter RVT bei 100 UpM.

Die Suspensionen hatten 60 Gewichts-% Feststoff und waren mit NaOH auf den pH-Wert 7,8 eingestellt worden.

Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, erreichte der mit H^+ -Ionen behandelte Kaolin sein Viskositätsminimum bei 0,50 % TNPP mit 84 cP. Der mit Ca^{++} behandelte Kaolin erreichte mit 0,60 % TNPP ein Viskositätsminimum von 178 cP. Bezeichnend ist auch der sehr unterschiedliche Verlauf beider Kurven.

Abhängigkeit der Viskosität von der Vorbehandlung



4.14. Zeta-Potential von 2 Kaolinen

Über die Meßmethode und die Bedeutung des Zeta-Potentials (ZP) informieren (145) und (146).

Von dem englischen Kaolin SPS und dem Jari-Kaolin Ch. III S wurde jeweils das ZP in Abhängigkeit vom pH-Wert bis herauf zu pH 10 gemessen. Die pH-Einstellung erfolgte mit NaOH bzw. HCl.

Selbstverständlich muß berücksichtigt werden, daß dabei nicht nur der pH-Wert sondern auch der Elektrolytgehalt der Suspensionen verändert wird, der ja einen erheblichen Einfluß auf das ZP hat. Da es sich um Aufschlämmungen in destilliertem Wasser handelte, war die Pufferwirkung des Systems gering, weshalb für die pH-Veränderung nur sehr geringe Mengen Lauge bzw. Säure benötigt wurden. Deshalb konnte der Einfluß des Elektrolytgehaltes vernachlässigt werden.

Die Messungen lassen die bekannte Tatsache erkennen, daß die Werte im sauren Bereich bei pH 3 bis 4 gegen Null streben. Darauf ist es zurückzuführen, daß man wässrige Tonsuspensionen durch Zusatz von Säure floccen kann. Im stark sauren Bereich treten bei Kaolinen positive ZP auf, was hier wegen mangelndem praktischen Interesse nicht mehr verfolgt wurde.

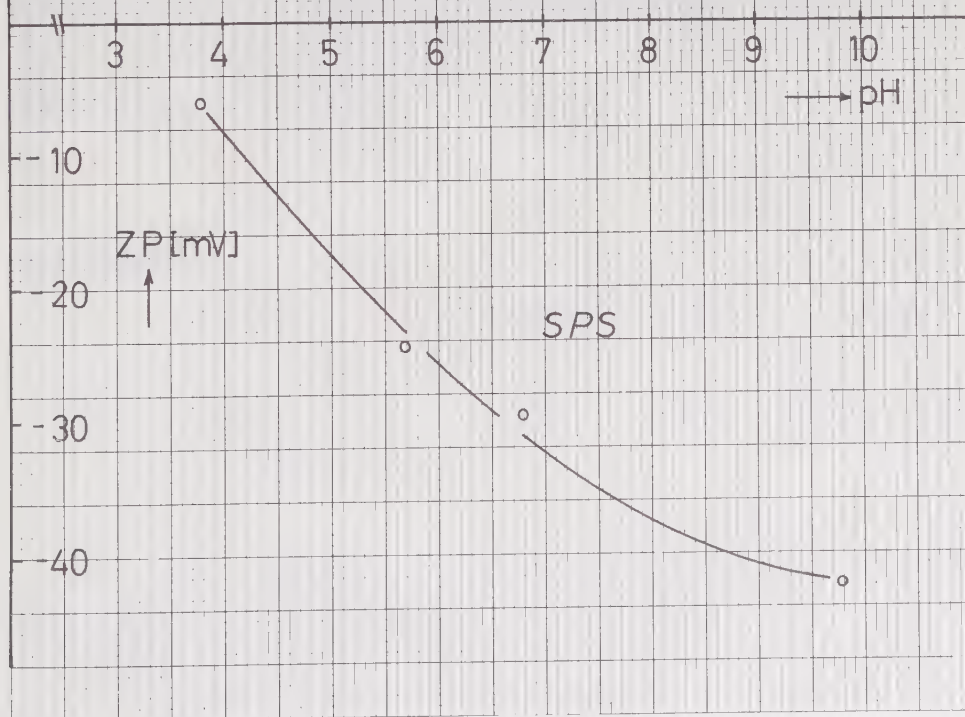
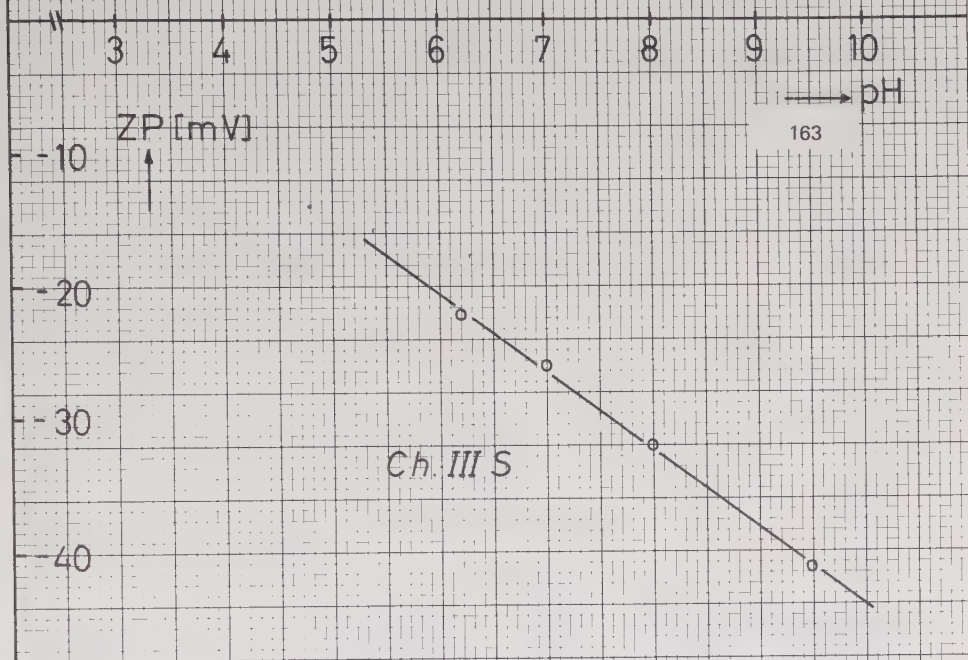
Von erheblichem praktischen Wert ist jedoch der Verlauf des ZP im alkalischen Bereich, und zwar vor allem bei der Herstellung von Streichfarben zum Beschichten von Papier (4.13.). Hier wird möglichst geringe Viskosität angestrebt, was durch Zusatz von Dispergiermitteln (z.B. Polyphosphate) und Einstellen eines alkalischen pH-Wertes erreicht wird.

Besonders interessant an den vorliegenden Messungen ist der sehr ähnliche Verlauf beider Kurven bei den sonst sehr unterschiedlichen Eigenschaften der Kaoline. Auch die Viskosität von Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt ist bei beiden Kaolinen recht verschieden (4.13.). Trotzdem erreichen beide bei pH 10 etwa das gleiche ZP von -42 bis -44 mV.

Das ZP des SPS fällt allerdings stärker ab als das von Ch. III S, wobei die Kurve dann gegen pH 10 abflacht. Bei Ch. III S verläuft die Kurve bis pH 9,5 linear. Daraus läßt sich folgendes schließen:

Bei SPS ist der Einfluß des pH-Wertes auf die Viskosität nicht mehr stark, wenn man bei Werten über 7 arbeitet. Bei Ch. III S dagegen hat eine pH-Verschiebung zwischen 7 und 10 noch einen erheblichen

Einfluß auf die Viskosität. (Dies wurde experimentell bestätigt.) Die Messungen wurden von Herrn J. WEIGL, München, ausgeführt, wofür besonders gedankt sei.



4.15. Spezifische Oberfläche einiger Kaoline

Zur Ergänzung der übrigen Untersuchungen wurde von einigen der Proben die spezifische Oberfläche mit dem Areameter (110) gemessen.

Tabelle:

Probe	Spezifische Oberfläche m ² /g
Supreme	9,5
SPS	9,1
Dinkie Spezial	9,7
Kaowhite	12,4
FP 80	6,8
S-22 II	15,9
S-20 I	14,9
X-224	18,2

Erstaunlich ist, daß kaum ein Zusammenhang mit der Kornverteilungsanalyse gegeben ist. Hier muß man jedoch bedenken, daß die wesentlichsten Unterschiede bei diesen größtenteils sehr fein geschlammten Kaolinen in dem Bereich unter 2 μ bestehen, der von unseren Korngrößenbestimmungen nicht mehr erfaßt wurde.

4.16. **Korngrößenverteilung unterhalb 2 µ**

Alle bisher in dieser Arbeit angegebenen Korngrößenverteilungen differenzieren den Anteil unter 2 µ nicht mehr. Die Ursache dafür ist, daß Korngrößenbestimmungen nach ANDREASEN im normalen Schwerfeld bereits bei 1 µ ungenau werden. Unterhalb von 0,6 µ ist die Bestimmung mit enormen Fehlern behaftet. Die Störungen werden, wie bereits erwähnt (2.4.), hauptsächlich durch die Brownsche Molekularbewegung verursacht, die bei Teilchen dieser Größe bereits die Sedimentation behindert. Vorausgesetzt ist dabei bereits, daß über einen längeren Zeitraum (bei 0,5 µ muß mit 10 Tagen gerechnet werden) genau thermostatisiert werden kann, da sonst durch Temperaturschwankungen verursachte Strömungen die Sedimentation dieser kleinsten Teilchen behindern würden.

In neuer Zeit wurde dieses Problem durch den Einsatz von Zentrifugen gelöst, in denen in einem genau definierten stark erhöhten Schwerfeld Korngrößenbestimmungen nach dem Sedimentationsprinzip durchgeführt werden. Dies sind komplizierte und teure Geräte, die für die hier beschriebenen Untersuchungen nicht zur Verfügung standen. Besonders dankbar ist der Autor deshalb Herrn Dr. M. MÜLLER VON MOOS, ETH Zürich, der eine im Labor geschlämmte Probe des Rio-Jari-Kaolins mit 100 % kleiner als 2 µ mit einem solchen Gerät untersuchte. Die Dispergierung erfolgte ebenfalls mit Ultraschall.

Korngrößenverteilung:

> 1 µ	3,5 %
0,5 – 1 µ	10,2 %
0,2 – 0,5 µ	72,3 %
< 0,2 µ	14,0 %

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 2 Messungen, die Abweichungen um wenige zehntel Punkte zeigten, also ebenso genau sind wie ANDREASEN-Bestimmungen im Bereich größerer Körnungen.

5. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

5.1. Zusammenhang zwischen Fe_2O_3 -Gehalt und Remissionswerten

Beim Betrachten der Problemstellung dieser Arbeit vermutet man zunächst, daß die Remissionswerte eines Kaolins, speziell der Weißgrad und die Helligkeit, vor allem vom Eisengehalt abhängig sein werden.

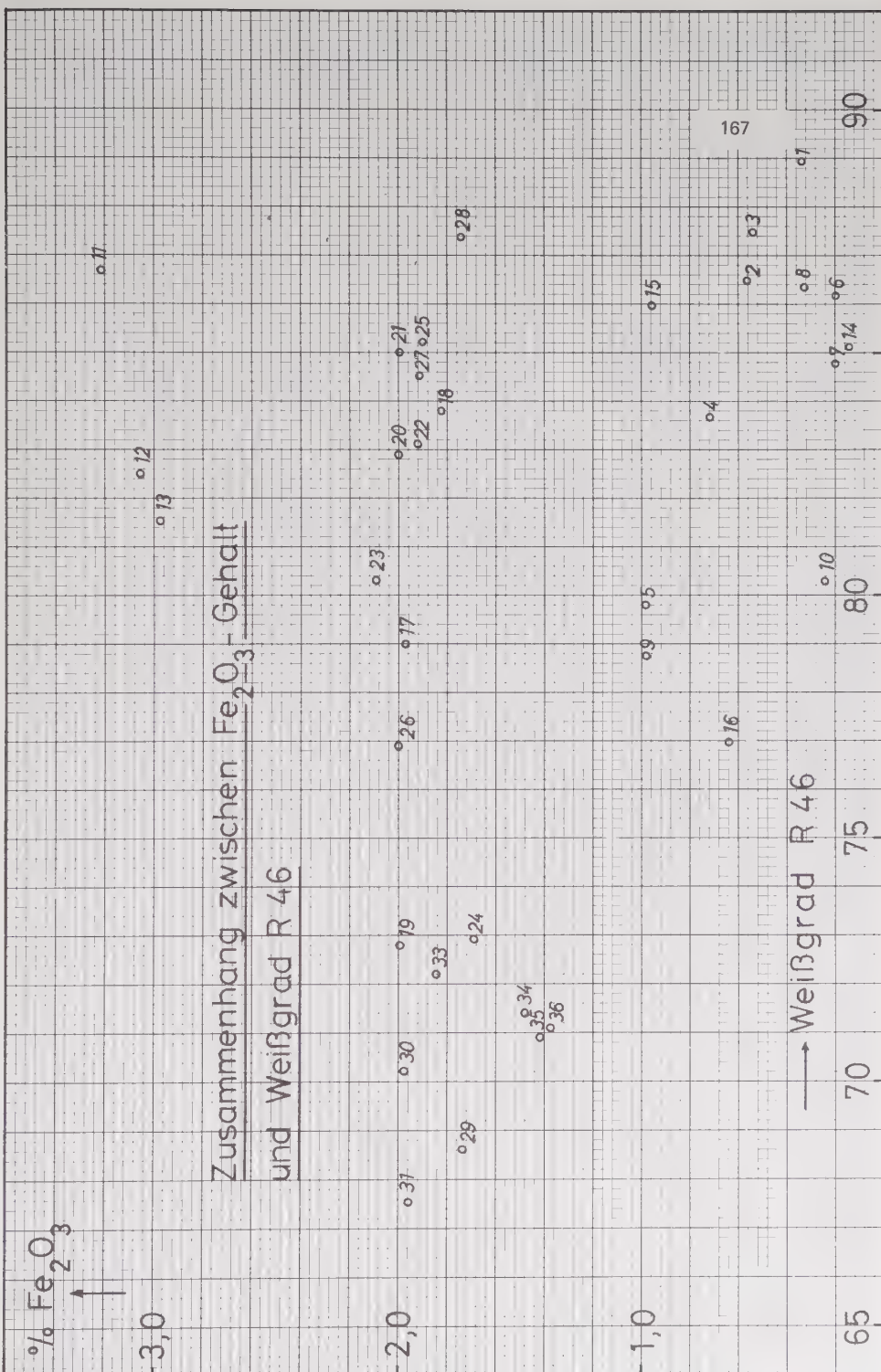
Verblüffenderweise zeigt nun die graphische Darstellung, daß überhaupt kein genereller Zusammenhang zwischen dem Eisengehalt und dem Weißgrad besteht. Da die Zusammenhanglosigkeit so offensichtlich ist, wurde darauf verzichtet, die Abhängigkeit des Weißgrades R 457 und der Helligkeit Y vom Gehalt an Fe_2O_3 noch einmal separat aufzutragen.

Es ist ebenfalls nicht nötig, mit Diagrammen zu belegen, daß kein Zusammenhang zwischen dem Fe_2O_3 -Gehalt und dem Gelbwert sowie dem Farbart besteht.

Bei genauer Betrachtung fällt jedoch eine Gruppe von Kaolinen auf, die im Gegensatz zu den sonst willkürlich streuenden Werten einen praktisch linearen Zusammenhang zwischen Fe_2O_3 -Gehalt und Weißgrad zeigt. Dies sind die 5 englischen Kaoline Nr. 1 bis 5. Zur Verdeutlichung wurde diese Abhängigkeit für die 5 Kaoline separat dargestellt, auch in Bezug auf Weißgrad R 457 und Helligkeit Y. Die Abbildung zeigt, daß für alle 3 Werte der Zusammenhang praktisch linear ist, mit nur ganz geringfügigen Abweichungen.

Da bei allen übrigen Kaolinen ein solcher Zusammenhang, auch gruppenweise für Kaoline gleicher Herkunft, nicht feststellbar ist, sind nur zwei Schlüsse möglich:

- a) es handelt sich um einen Zufall;
- b) diese Abhängigkeit ist charakteristisch für die Kaoline aus einem begrenzten, genetisch homogenen Abbaugebiet, hier Cornwall, woher alle 5 untersuchten Proben stammen.



Englische Kaoline

168

% Fe_2O_3

1,0

0,5

→ Weißgrad R 46

80

85

90

%

1,0

0,5

→ Weißgrad R 457

80

85

90

%

1,0

0,5

→ Helligkeit Y

80

85

90

%

Welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, könnte nur nach Untersuchung einer sehr großen Anzahl von Proben aus diesem Abbaugebiet entschieden werden.

Für das Thema der Arbeit ist die Entscheidung irrelevant, denn eine solche Abhängigkeit trifft mit Sicherheit nicht für andere Lagerstätten zu, wie die Betrachtung der Proben vom Rio Jari (Nr. 17 bis 28) sowie auch der 3 ungarischen Kaoline 11, 12 und 13 beweist.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die

1. Folgerung:

Zwischen Fe_2O_3 -Gehalt und Remissionswerten besteht generell kein Zusammenhang.

Wo ein solcher Zusammenhang gezeigt werden kann, ist er entweder zufällig oder auf Kaoline eines ganz bestimmten genetischen Typs und gleicher Herkunft beschränkt.

Dem wäre noch hinzuzufügen, daß auch in diesen Fällen der Zusammenhang kaum ursächlicher Natur sein dürfte, denn auch für diese Proben bestätigte sich ein anderer Zusammenhang, der für alle Kaoline zutreffend ist und deshalb als ursächlich angesehen werden muß (5.3.).

Bemerkenswert ist, daß die Kaoline 11, 12 und 13 zu den sehr weissen Kaolinen gehören, obwohl sie 3 % und mehr Fe_2O_3 enthalten. Die Kaoline 19 und 21 weisen bei genau gleichem Fe_2O_3 -Gehalt von 2,00 % eine Differenz im Weißgrad von mehr als 12 Punkten auf.

5.2. Zusammenhang zwischen TiO_2 -Gehalt und Remissionswerten

Ein Zusammenhang zwischen dem TiO_2 -Gehalt und Remissionswerten der Kaoline wird zunächst nicht vermutet, da TiO_2 bekanntlich weiß ist.

Dies gilt jedoch nur für sehr reines TiO_2 . In der Natur vorkommende Titandioxide und Titanverbindungen sind meist gefärbt. So ist z.B. Ilmenit (FeTiO_3) schwarz gefärbt, Anatas (TiO_2) ist häufig gelb und Rutil (TiO_2) meist braun bis schwarz gefärbt. Die Färbung der Titandioxide wird dabei durch Eisen verursacht, welches in geringen Mengen im Gitter enthalten ist.

So wird die bei vielen nordamerikanischen Kaolinen beobachtete Gelbfärbung auf Anatas zurückgeführt. Die gleiche Ursache dürfte auch für die Gelbfärbung der Kaoline vom Rio Jari zutreffend sein. Einige nordamerikanische Kaoline sind jedoch grau, was durch Rutil verursacht sein soll.

Nach diesen Ausführungen überrascht es nicht mehr, daß in der folgenden Darstellung ein ganz loser Zusammenhang zwischen dem TiO_2 -Gehalt und dem Weißgrad zu erkennen ist. Dieser ist allerdings gering und stellt sich nur in Form eines breiten gekrümmten Feldes dar. Die deutschen Kaoline Nr. 29 bis 36 lassen sich überhaupt nicht in diesen Zusammenhang einordnen, worauf aber später noch einzugehen ist.

Leider konnte kein Zusammenhang zwischen dem TiO_2 -Gehalt und dem Gelbwert sowie auch dem Farbort festgestellt werden. Es ist zwar mit Sicherheit anzunehmen, daß beide Werte von TiO_2 in den oben genannten Formen beeinflusst werden, jedoch kann dieser Einfluß natürlich durch andere Effekte überlagert werden.

Aus dem gesagten ergibt sich die

2. Folgerung:

Zwischen TiO_2 -Gehalt und Remissionswerten besteht kein direkter Zusammenhang. Trotzdem ist der Gehalt an TiO_2 nicht ohne Einfluß auf die Remissionswerte.

Zusammenhang zwischen TiO_2 -Gehalt und Weißgrad R 46

% TiO_2



2,0

1,0

0,37

0,29

0,30

0,34

0,33

0,36

0,19

0,24

0,16

0,26

0,23

0,17

0,09

0,18

0,21

0,16

0,25

0,06

0,08

0,15

0,22

0,28

171

→ Weißgrad R 46

75

80

85

%

5.3. Zusammenhang zwischen Gehalt an freiem Eisen und Remissionswerten

Da sich gezeigt hat, daß der Gehalt an Fe_2O_3 insgesamt völlig ohne Einfluß auf die Remissionswerte der Kaoline ist, ergibt sich notwendigerweise, daß der Gehalt an freiem Fe_2O_3 den entscheidenden Einfluß ausüben muß, denn die Eisenverbindungen sind doch im allgemeinen die am stärksten färbenden Bestandteile eines Kaolins.

Eingangs erläuterten wir bereits den Unterschied zwischen frei vorliegenden Bestandteilen und innerkristallin gebundenen Elementen. Wie erläutert gilt dieser Unterschied sowohl für den Titan- als auch für den Eisengehalt. Leider war eine brauchbare Unterscheidungsmöglichkeit zwischen freien und gebundenen Bestandteilen bei Titan für diese Untersuchung nicht zugänglich. Für Eisen konnte die Unterscheidung jedoch, wie gezeigt, sehr gut durchgeführt werden.

Auf der folgenden Seite wurde nun der Zusammenhang zwischen dem Gehalt an freiem Fe_2O_3 und dem Weißgrad graphisch dargestellt. Dieser ist gegenüber den auf Seite 167 und 171 dargestellten Zusammenhängen deutlich ausgeprägt. Die Streuung der Punkte ist jedoch insgesamt zu groß, als daß man von einem direkten Zusammenhang sprechen könnte.

Bei genauer Betrachtung scheinen sich jedoch zwei Linien zu ergeben, und zwar eine zwischen Nr. 1 und 31, und die zweite etwa zwischen Nr. 8 und 36. Es zeigt sich, daß alle Kaoline mit einem geringen TiO_2 -Gehalt näher bei der ersten, alle mit einem höheren TiO_2 -Gehalt näher an der zweiten Linie liegen. Die Grenze zwischen beiden Gruppen wurde bei 0,5 % TiO_2 festgesetzt, obwohl im Grenzbereich keine Proben vorhanden sind und somit diese Festsetzung willkürlich ist.

Jedoch gehören die Kaoline Nr. 10 (0,32 % TiO_2), und Nr. 28 (0,39 % TiO_2) noch deutlich zu der ersten Gruppe, während Nr. 15 (0,68 % TiO_2) und Nr. 34 (0,69 % TiO_2) bereits der zweiten Gruppe zugerechnet werden müssen.

Probe 22 (0,66 % TiO_2) liegt im Schnittbereich beider Linien, so daß keine Zuordnung erfolgen kann.

Die Zusammenhänge sind für beide Gruppen getrennt in den folgenden Abbildungen noch genauer dargestellt. Einzelfragen werden noch diskutiert.

Inzwischen können wir jedoch aus den Beobachtungen folgenden Schluß ziehen:

3. Folgerung:

Zwischen dem Gehalt an freiem Fe_2O_3 und dem Weißgrad besteht ein tendenzieller Zusammenhang. Dieser Zusammenhang ist bis auf wenige Ausnahmen linear jeweils für die Gruppe der Kaoline mit weniger als ca. 0,5 % TiO_2 und die der Kaoline mit mehr als ca. 0,5 % TiO_2 .

5.3.1. Kaoline mit weniger als 0,5 % TiO_2

Zur Diskussion dieser Gruppe müssen die folgenden beiden Abbildungen herangezogen werden.

Bei beiden fällt die deutlich ausgeprägte Tendenz des linearen Zusammenhanges auf. Die Streuung der Werte ist aber bei der Abhängigkeit der Helligkeit vom freien Eisen noch etwas geringer als bei der Abhängigkeit des Weißgrades R 46.

Vollkommen aus der Tendenz heraus fällt der Kaolin Nr. 11. Dieser ist vermutlich gebleicht, wie in 4.7. gezeigt wurde. Dort wurde aber bereits darauf hingewiesen, daß dadurch allein die große Abweichung dieses Kaolins von den übrigen Proben nicht zu erklären ist.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse über den Kaolin Nr. 11 geben keine Möglichkeit, sein abweichendes Verhalten schlüssig zu erklären. Es kann nur vermutet werden, daß strukturelle Gründe die Ursache sind. Auffallend ist einmal der für den guten Weißgrad extrem hohe Eisengehalt dieses Kaolins und zum anderen der für einen reinen Kaolinit, der nach der chemischen und der Röntgen-Analyse eindeutig vorliegt, sehr hohe T-Wert (vgl. 4.7.). Auf Seite 176 liegen auch die beiden anderen ungarischen Kaoline etwas abseits der großen Linie. Bei der Abbildung Seite 177 scheint dies zunächst nicht der Fall zu sein.

Hier muß aber darauf hingewiesen werden, daß die eingezeichneten Linien zunächst nur die generelle Tendenz aller Punkte veranschaulichen soll. Es ist durchaus denkbar, daß die eigentlich gültige Tendenz auf Seite 177 sich bei Vorliegen einer größeren Anzahl von Einzelwerten entsprechend der gestrichelten Linie zwischen Nr. 1 und 5 entwickeln würde. In diesem Fall würden 12 und 13 wieder stark abweichen, aber auch 29, 30 und 31 würden sich nicht mehr in die Tendenz einfügen.

Nach den Erfahrungen in Abbildung Seite 181, wo sich zeigt, daß strukturelle Unterschiede bei der Abhängigkeit von der Helligkeit stärker hervortreten als bei der Abhängigkeit vom Weißgrad, spricht sogar eine ziemlich große Wahrscheinlichkeit für die obige Annahme.

% Fe_2O_3 frei



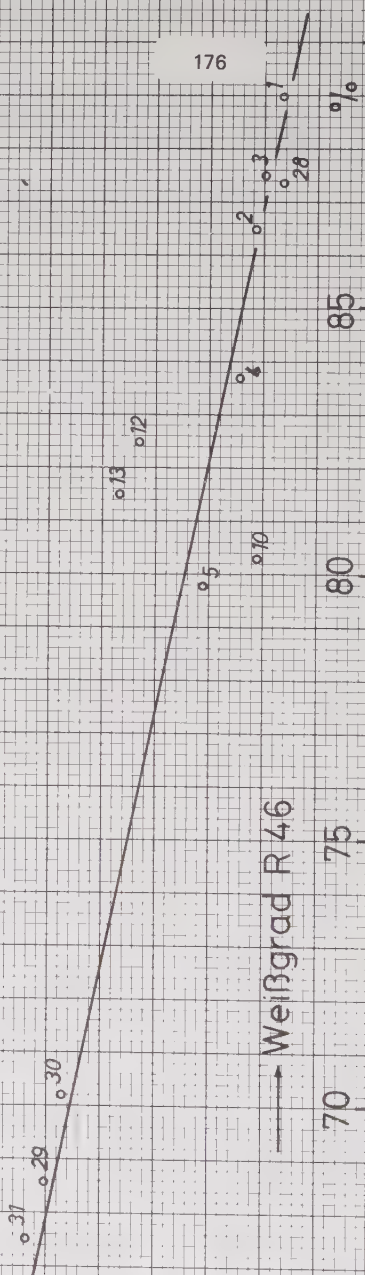
Kaoline mit weniger als 0,5% TiO_2

Fe_2O_3 frei : Weißgrad R 46

0,2

0,1

0,1



% Fe_2O_3 frei

Kaoline mit weniger als 0,5% TiO_2

Fe_2O_3 frei ; Helligkeit Y

0,2

0,17

0,1

→ Helligkeit Y

75

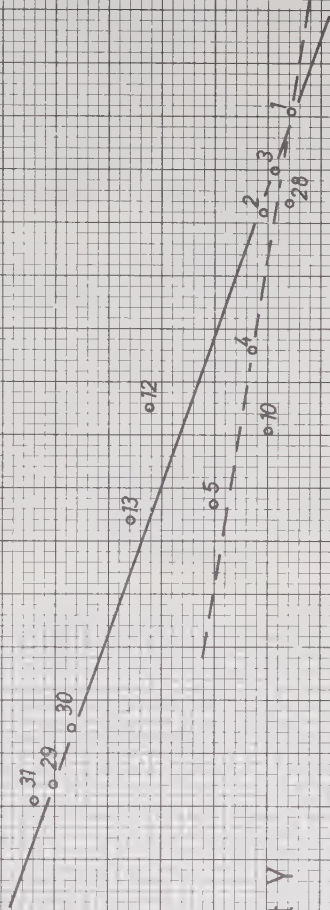
80

85

90

%

177



5.3.2. Kaoline mit mehr als 0,5 % TiO_2

Für diese Gruppe wurde auf Seite 180 die Abhängigkeit des Weißgrades R 46 und auf Seite 181 die Abhängigkeit der Helligkeit Y von dem Gehalt an Fe_2O_3 frei aufgetragen.

Zunächst fällt auf, daß sich bei dem Weißgrad eine insgesamt sehr deutliche Tendenz mit nicht allzugroßer Streuung der Einzelpunkte ergibt. Eine Probe die so deutlich aus dem Zusammenhang fällt wie Nr. 11 in 5.3.1. ist hier nicht zu beobachten.

Besonders bemerkenswert scheint, daß innerhalb der Gruppe die sehr großen Unterschiede im TiO_2 -Gehalt sich überhaupt nicht auswirken. So ordnen sich z.B. der Kaolin mit dem höchsten Gehalt an TiO_2 , Nr. 9 mit 2,06 % TiO_2 und derjenige mit dem in dieser Gruppe geringsten Gehalt, Nr. 22 mit 0,66 % TiO_2 , gleich zwanglos in den allgemeinen Zusammenhang ein. Ein weiteres Beispiel: Nr. 7 (1,93 % TiO_2) und Nr. 25 (1,10 % TiO_2) liegen auf Seite 180 ebenso wie in den Abbildungen Seite 181 und 182 sehr dicht nebeneinander. Der Vergleich von in der Abbildung Seite 171 stark differierenden Punkten mit deren Lage auf Seite 180 zeigt noch eine Reihe weiterer Beispiele dieser Art.

Als Grenze zwischen zwei Gruppen mit unterschiedlicher Abhängigkeit der Remissionswerte von dem Gehalt an freiem Eisen gerade den TiO_2 -Gehalt 0,5 % festlegen zu müssen, scheint theoretisch nicht zu begründen. Die Untersuchung von 36 verschiedenen Proben legt diesen Schluß nahe. Man könnte jedoch leicht vermuten, daß sich bei Untersuchung einer wesentlich größeren Anzahl von Kaolinen mehrere solcher Gruppen mit unterschiedlichem Titangehalt ergeben würden. Am leichtesten zu verstehen wäre ein Strahlenbündel von Abhängigkeitsgeraden Weißgrad / Fe_2O_3 frei, bei dem jeweils Kaoline mit gleichem Gehalt an TiO_2 auf einer Geraden lägen.

Die Beobachtungen schließen diese logisch erscheinende Annahme jedoch aus. Die Vielzahl der Beispiele, die Zufallsergebnisse ausschließt, führt zwingend zu der

4. Folgerung:

Innerhalb der Gruppe der Kaoline mit mehr als 0,5 % TiO_2 bewirken auch große Unterschiede im TiO_2 -Gehalt kein Abweichen von der linearen Abhängigkeit des Weißgrades und der Helligkeit vom Gehalt an freiem Fe_2O_3 .

es ist nun darauf einzugehen, daß auf Seite 181, in der die Abhängigkeit der Helligkeit Y vom Gehalt an Fe_2O_3 frei dargestellt ist, einige Proben ganz deutlich von der Gesamttendenz abweichen. Dies sind einmal die Proben 19 und 24, beides Grobanteile des Jari-Kaolins, wobei 19 noch gröbere Kornstruktur aufweist als 24, während 24 dem gegenüber einen gewissen Quarzanteil hat, der bei 19 fehlt.

Außerdem weichen die 4 untersuchten Lohrheimer Kaolinproben, Nr. 33 bis 36, ganz deutlich vom Gesamtzusammenhang ab (in anderer Richtung als 19 und 25).

Um Einflüsse der Kornstruktur, die durch das Abweichen von 19 und 24 nahegelegt wurden, auszuschließen, wurden die Abhängigkeiten für Weißgrad R 46, Weißgrad R 457 und Helligkeit Y für alle Kaoline dieser Gruppe mit mehr als 80 % Kornanteil unter $2\ \mu$ aufgetragen (Seite 192).

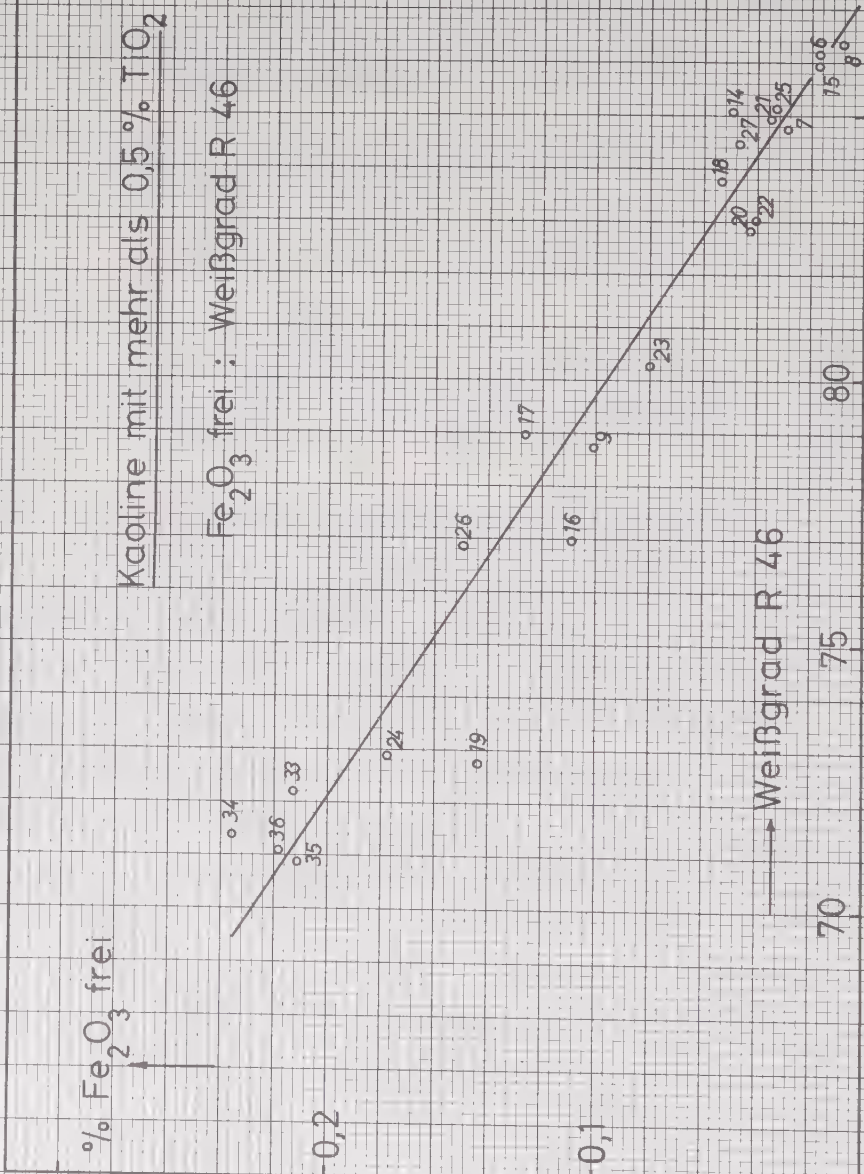
Es erweist sich, daß in dieser Gruppe auch für die Weißgrade die Streuungen etwas geringer erscheinen als auf Seite 180. Ganz deutlich ist jedoch, daß bei der Helligkeit die Streuungsabweichungen vom linearen Zusammenhang Fe_2O_3 frei / Helligkeit viel geringer sind als bei den Weißgraden.

Dies fällt übrigens auch auf Seite 181 für alle Proben außer den oben als abweichend angesprochenen auf. Die Streuung dieser Proben ist deutlich geringer als die Streuung der gleichen Proben auf Seite 180.

Hier zeigt sich, daß auch Kaoline mit weniger als 80 % Kornanteil unter $2\ \mu$ sich gut in den Zusammenhang einfügen. Es sind allerdings in der Gruppe der nicht abweichenden Proben keine so extrem groben Kaoline wie 19 und 24 enthalten.

Über das abweichende Verhalten der Lohrheimer Kaoline, die von der Kornverteilung her mit 19 und 24 auch nicht vergleichbar sind, wird später noch zu diskutieren sein. Klar ist jedoch, daß dieses Verhalten mit der von den übrigen Proben sehr abweichenden mineralogischen Zusammensetzung erklärt werden kann.

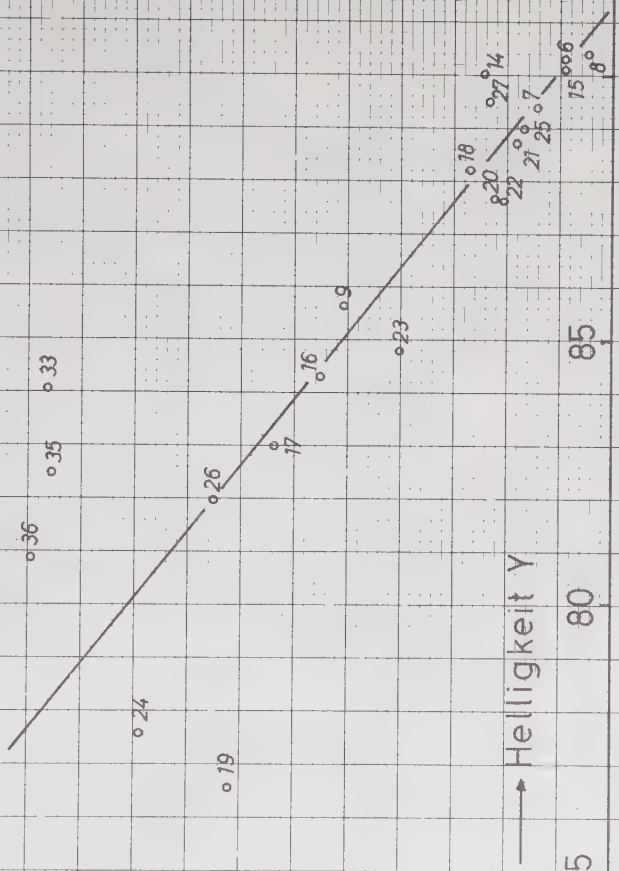
Fest steht, daß die Abweichungen vom linearen Zusammenhang freies Fe_2O_3 / Helligkeit Y nicht mit dem Titangehalt in Zusammenhang zu bringen sind. Der Vergleich der Lage einzelner Proben mit ihrem TiO_2 -Gehalt bestätigt auch für die Helligkeit die 4. Folgerung.



Kaoline mit mehr als 0,5 % TiO_2

Fe_2O_3 frei : Helligkeit Y

% Fe_2O_3 frei



Kaoline mit $>0,5\%$ TiO_2
und $>80\%$ Kornanteil -2μ

182

$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ frei}$

0,10

0,05

→ Weißgrad R 46

75

80

85

%

026

016

09

020

018

027

014

021

025

07

06

08

026

016

09

020

018

027

014

021

025

07

06

08

75

80

%

→ Weißgrad R 457

0,10

0,05

026

016

09

020

018

027

014

021

025

07

06

08

80

85

%

→ Helligkeit Y

5.3.3. Das Verhältnis der in 5.3.1. und 5.3.2. gekennzeichneten Gruppen zueinander

Wenn man die auf Seite 176 und 180 eingezeichneten Linien der Abhängigkeit des freien Fe_2O_3 vom Weißgrad auf die Abbildungen Seite 173 überträgt, so stellt man fest, daß sich beide Linien bei einem Weißgrad von etwa 84 schneiden.

Bei höheren Weißgraden haben titanreiche Proben einen geringeren Gehalt an freiem Fe_2O_3 als titanarme Proben.

Hierfür ließe sich leicht eine logische Erklärung finden:

Durch den etwas färbend wirkenden Titangehalt (bei den in Frage kommenden Kaolinen mit größter Wahrscheinlichkeit überwiegend gelb gefärbter kryptokristalliner Anatas) wird die Remission zusätzlich verringert, so daß sich ein geringerer Weißgrad ergibt als dem niedrigen Gehalt an Fe_2O_3 frei entsprechend zu erwarten wäre. Diese Erklärung trifft jedoch nicht für die Proben mit einem geringeren Weißgrad als 84 zu. Links von dem Schnittpunkt beider Geraden haben nämlich die titanreichen Proben einen höheren Gehalt an freiem Fe_2O_3 als dem Weißgrad nach zu erwarten wäre, wenn man die titanarmen Proben zugrunde legt. Nach obiger Erklärung müßte der Verlauf beider Geraden annähernd parallel sein, ohne Schnittpunkt im Bereich der Meßwerte von Kaolinen, wobei die Linie der titanreichen Proben unter der der titanarmen liegen sollte. Verschiedene Erklärungen für das von der genannten Erwartung abweichende Verhalten bieten sich an. So könnte man z.B. vermuten, daß ein Teil des gemessenen freien Fe_2O_3 aus kryptokristallinem TiO_2 herausgelöst wurde, also eigentlich gar nicht „frei“ vorlag. (Dagegen spricht die relativ geringe Streuung der Meßwerte auf Seite 180.)

Für keine der vom Verfasser gefundenen Erklärungsmöglichkeiten ließ sich jedoch irgendeine Evidenz aus den experimentellen Resultaten ableiten. Da in einer naturwissenschaftlichen Arbeit kein Platz für rein spekulative Überlegungen ist, sollen diese Vermutungen hier nicht besprochen werden.

5.4. Einfluß von Korngrößenverteilung, Struktur und mineralogischer Zusammensetzung auf die hier besprochenen Zusammenhänge

In 5.3.2. wurde bereits erwähnt, daß das abweichende Verhalten der Proben 19 und 24 auf die von den übrigen Proben verschiedene Korngrößenverteilung zurückgeführt werden könnte.

In dem gleichen Kapitel mußte aber auch erkannt werden, daß bei allen übrigen Proben die unterschiedliche Kornverteilung kein abweichendes Verhalten bedingte.

Zwar waren von den in diesem Zusammenhang untersuchten Proben die Nummern 19 und 24 eindeutig die größten, jedoch waren auch bei den übrigen Proben beträchtliche Unterschiede in der Kornverteilungsanalyse festzustellen.

Es erscheint deshalb keineswegs sicher, ob das Verhalten von 19 und 24 tatsächlich mit der gröberen Körnung erklärt werden kann. Diese beiden Proben, Grobfraktionen des Jari-Kaolins, unterscheiden sich auch strukturell wesentlich von den übrigen Kaolinen (vgl. 4.2.). Sie bestehen zum überwiegenden Teil aus Kaolinit-Aggregaten, die an ihrer Oberfläche relativ große (Durchmesser ca. $1\text{ }\mu$) Hämatit-Kristalle tragen. Es ist durchaus denkbar, daß der Einfluß dieser strukturellen Eigenarten auf das Remissionsverhalten viel größer ist als der der Kornverteilung.

Dafür spricht, daß bei allen übrigen Proben die teilweise auch recht unterschiedliche Kornverteilung keinen erkennbaren Einfluß auf die Abhängigkeit von Weißgrad und Helligkeit vom freien Fe_2O_3 zeigte.

Dies ist bei den bekannten Zusammenhängen zwischen Korngröße (Streuungskoeffizient) und Lichtremission, wie sie aus der KUBELKA-MUNK-Gleichung hervorgehen, bemerkenswert, um so mehr, wenn man bedenkt, daß auch im Bereich unter $2\text{ }\mu$ noch beträchtliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kaolinen bestehen, die aus den hier aufgeführten Kornverteilungsanalysen nicht hervorgehen (vgl. 4.16.). Aus der Unabhängigkeit der Zusammenhänge von der Kornverteilung muß der Schluß gezogen werden, daß der Einfluß des freien Fe_2O_3 auf die Remission wesentlich größer ist als der Einfluß unterschiedlicher Streuungskoeffizienten.

Das abweichende Verhalten des ungarischen Kaolins Nr. 11, eventuell auch der Proben 12 und 13, kann kaum auf Unterschiede in der Korngröße, aber auch nicht auf Unterschiede in der Mineral-Zusammensetzung zurückgeführt werden (alle 3 Proben sind reine Kaolinite). Es wurde bereits erwähnt, daß das ungewöhnlich hohe Kationenaustauschvermögen dieser Kaoline vielleicht Hinweis auf eine Struktureigenart ist, die noch nicht erkannt wurde. Jedenfalls kann, wie bereits mehrfach festgestellt, keine schlüssige Deutung des Verhaltens dieser Kaoline gegeben werden.

Außer den Proben 19 und 24 weichen auch die vier Lohrheimer Kaoline 33 bis 36 stark von dem beobachteten Zusammenhang ab.

Ein abweichendes Verhalten der Proben 29 bis 31 auf Seite 177 könnte ebenfalls vermutet werden. Hier reicht jedoch die Anzahl der untersuchten Proben nicht aus, um mit Sicherheit den gültigen Zusammenhang zu ermitteln.

Verblüffend ist eigentlich nicht das Abweichen dieser Kaoline von einem allgemeineren Zusammenhang mit der Helligkeit, sondern eher ihr sehr geringes Abweichen von dem jeweils beobachteten Zusammenhang zwischen freiem Fe_2O_3 und Weißgrad. Wie aus den Analysen hervorgeht, weisen die Kaoline 29 bis 36 alle einen beträchtlichen Anteil an Illit und auch an Quarz auf. Wenn wir feststellten, daß gittergebundenes Eisen in Kaolinit keine färbende Wirkung hat, so gilt dies bekanntlich nicht für andere Tonminerale. Ein vom sonstigen Trend abweichendes Verhalten von Kaolinen mit größeren Anteilen an anderen Tonmineralen, wie es sich bei der Helligkeit zeigte, ist also leicht verständlich und durchaus zu erwarten.

Beim Weißgrad scheint der Einfluß des freien Fe_2O_3 noch so stark zu überwiegen, daß eine größere Abweichung nicht erkennbar wird. Aus dem Vergleich der entsprechenden graphischen Darstellungen und aus der vorausgegangenen Diskussion geht hervor, daß die Helligkeit viel empfindlicher auf strukturelle Unterschiede und verschiedene mineralogische Zusammensetzung reagiert als der Weißgrad. Die Ursache dafür könnte sein, daß die spektrale Verteilung des Filters, mit dem der Weißgrad gemessen wird, gerade in dem Bereich die größte Empfindlichkeit hat, in dem die als freies Eisen vorliegenden Minerale ein Absorptionsmaximum aufweisen. Dadurch würde die Weißgradmessung besonders empfindlich auf Schwankungen im freien Eisen reagieren. Daß die beobachteten Zusammenhänge von strukturellen Einflüssen fast unbeeinflusst bleiben, wäre damit zu erklären. Die spek-

trale Verteilung des Filters Ry (Helligkeit), die beträchtlich von der des Filters R 46 abweicht, müßte dann eine noch ausreichende Empfindlichkeit in einem Bereich aufweisen, in dem die Absorption der Eisenminerale nur noch gering ist. So wäre es verständlich, daß sich bei der Helligkeit Einflüsse der Struktur und der mineralogischen Zusammensetzung (eisenhaltige Tonminerale sind meist grünlich gefärbt gegenüber den braunen Eisenverbindungen) stärker bemerkbar machen.

Insgesamt ergibt sich aus diesen Beobachtungen die

5. Folgerung:

Unterschiede in der Korngrößenverteilung und selbst größere Gehalte an anderen Mineralen als Kaolinit wirken sich auf den Zusammenhang zwischen freiem Fe_2O_3 und Weißgrad im allgemeinen kaum aus.

Die Abhängigkeit der Helligkeit Y vom Gehalt an freiem Fe_2O_3 ist wesentlich empfindlicher auf solche Unterschiede.

Einzelne Kaoline lassen sich auf Grund struktureller Verschiedenheiten nicht in die Zusammenhänge einordnen.

5.5. Das Verhältnis der freien zu den gittergebundenen Bestandteilen

Aus der Literatur ist zu entnehmen, daß Titan bei den normalerweise feinkristallinen Kaoliniten nur zu 10 bis 20 % der Gesamtmenge im Gitter gebunden ist (2.2.7.2.). Da der Einfluß des Titans, wie die vorangegangene Diskussion gezeigt hat, für den Weißgrad der Kaoline nicht ausgeprägt ist, braucht hier auf die Unterscheidung zwischen freiem und gebundenem Titan kein großer Wert gelegt zu werden. Die färbende Wirkung der freien Titanverbindungen wurde bereits besprochen. Ob das im Kaolinitgitter gebundene Titan eine färbende Wirkung hat, ist weder aus der vorliegenden Literatur noch aus den hier durchgeführten Untersuchungen zu entnehmen.

Bezüglich des Eisens konnte in den vorangegangenen Abschnitten deutlich gezeigt werden, daß sich für zwei Gruppen von Kaolinen ein jeweils linearer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an freiem Fe_2O_3 und dem Weißgrad ergibt.

Der Einfluß des Titangehaltes scheint dabei auf die Trennung zwischen Proben mit hohem und solchen mit geringem Ti-Gehalt beschränkt zu sein. Daß dieser Einfluß in einzelnen Fällen auch ausgeprägter sein kann, zeigen die Untersuchungen in 4.1.

Da in 5.1. gezeigt wurde, daß mit Ausnahme der 5 englischen Kaoline kein Zusammenhang zwischen dem Gesamt- Fe_2O_3 -Gehalt und dem Weißgrad besteht, muß gefolgert werden, daß ein solcher Zusammenhang auch nicht besteht zwischen dem Gehalt an gittergebundenem Eisen und dem Weißgrad. Dazu sei auch auf 4.1. verwiesen, wo der Gehalt an gittergebundenem Eisen im Rahmen der Fehlergrenze gleich war für 6 Proben, deren Weißgrad zwischen 80,1 und 84,2 lag.

Aus der Tatsache, daß der gittergebundene Anteil des Eisens keinen Einfluß auf den Weißgrad hat, muß geschlossen werden, daß dieser Anteil bei Kaolinen nicht färbend wirkt.

Dies ist eine recht überraschende Erkenntnis, denn generell in der Mineralogie und auch in der Tonmineralogie übt gittergebundenes Fe fast immer eine recht deutliche färbende Wirkung aus, wie auch eingangs (1.3.) bereits erwähnt.

In Tonmineralen scheint das Eisen, wenn es in dreiwertiger Form Aluminium in seinen Oktaederplätzen isomorph ersetzt, stets eine Grünfärbung zu bewirken (z.B. Glaukonit, Nontronit, Cronstedtit, eisenreicher Illit). Nach den vorliegenden Untersuchungen mit Hilfe

der Mößbauer-Spektroskopie (2.5.) scheint dies auch die Art zu sein, wie Eisen im Kaolinitgitter vorkommt. Dementsprechend wäre also - wenigstens bei höheren Gehalten, wie z.B. in Probe 11 - eine grünliche Färbung zu erwarten.

Wie die bereits genannte Probe Nr. 11 mit über 3 % Fe_2O_3 im Gitter zeigt, tritt diese Färbung jedoch nicht auf.

Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß noch höhere Fe-Gehalte, wie sie bei anderen Tonmineralen auftreten, auch bei Kaolinit färbend wirken würden. Die hier gezogenen Schlüsse gelten nur bis zu einem Gehalt von 3 % Fe_2O_3 .

Bezüglich der 5 englischen Kaoline muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß aus den Meßwerten keineswegs der Schluß zu ziehen ist, daß hier ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem Gesamt-Eisen-Gehalt oder dem Gehalt an gittergebundenem Eisen (für das sich praktisch die gleiche Abhängigkeit ergibt) und dem Weißgrad bestünde. Da sich für diese Kaoline die gleiche Abhängigkeit von Weißgrad und Helligkeit vom Gehalt an freiem Eisen zeigt wie für die übrigen Proben, besteht kein Grund zu der Annahme, daß diese Kaoline eine Ausnahme hinsichtlich der Wirkung des gittergebundenen Eisens machen. Gegen diese Annahme spricht außerdem noch, daß gerade bei diesen Kaolinen die Eisengehalte relativ niedrig sind.

5.6. Einfluß der Kristallinität auf den Gehalt an gittergebundenem Eisen

Wie bereits in 1.3. gesagt wurde, vertreten einige Wissenschaftler die Ansicht, daß Eisen nur bei gittergestörten Kaolinen (z.B. vom Fire-Clay-Typ) innerkristallin eingebaut sein könnte.

Tatsächlich wurde nun hier bei dem Jari-Kaolin, der abgesehen von den 3 ungarischen Kaolinen die größten Mengen innerkristallin gebundenen Eisens aufwies, eine bestimmte Art der Gitterstörung (b-Achsen-Fehlordnung) gefunden (4.11.). Dies könnte den Schluß nahelegen, daß die Menge des innerkristallin eingebauten Eisens vom Grad der Kristallinität abhängig wäre.

Daß Gitterstörungen an sich verantwortlich für den innerkristallinen Einbau von Eisen seien, ist nach den hier beschriebenen Untersuchungen auszuschließen, da in allen untersuchten Kaolinen die überwiegende Menge des vorhandenen Eisens innerkristallin vorlag. Gegen einen Zusammenhang zwischen dem Grad der Kristallinität und der Menge des im Gitter eingebauten Eisens sprechen die 3 ungarischen Kaoline, die die höchsten Eisengehalte von allen untersuchten Proben aufwiesen, an denen aber röntgenographisch keine Gitterstörungen zu erkennen waren.

Andererseits wurde bereits mehrfach auf das ungewöhnliche Verhalten dieser Kaoline hingewiesen. Aufgefallen ist auch der für reine Kaolinite ungewöhnlich hohe T-Wert (Kationenaustauschvermögen). Es wäre denkbar, daß hier doch strukturelle Abweichungen vorliegen, die noch nicht gefunden worden sind.

So kann also aus den hier vorliegenden Untersuchungen kein sicherer Schluß über einen etwa bestehenden Zusammenhang zwischen der Kristallinität der Kaoline und dem Gehalt an gittergebundenem Eisen gezogen werden. Ein solcher Zusammenhang ist nicht auszuschließen.

6. Zusammenfassung

Physikalische Größen (Korngröße, Struktur der Oberfläche) haben einen großen Einfluß auf das Remissionsvermögen und damit den Weißgrad der Kaoline (2.1.1.). Sie waren nicht Gegenstand dieser Untersuchung, durften aber nicht außer acht gelassen werden.

Beimengungen von stark färbenden Substanzen, wie farbigen Mineralen oder Humus, können den Weißgrad von Kaolinen beeinflussen. Sie sind leicht zu erkennen, die Ursache der Beeinflussung ist klar, diese Fälle wurden deshalb von vornherein aus der Untersuchung ausgeklammert.

Es bleiben die vergleichsweise weißen, technisch verwendeten Kaoline, die unterschiedliche Gehalte an Eisen und Titan aufweisen. Diese beiden Elemente müssen als chemische Ursachen für den unterschiedlichen Weißgrad in Betracht gezogen werden.

Aus der vorliegenden Literatur war bekannt, daß Titan zwar im Kaolinitgitter eingebaut werden kann, daß dies jedoch bei den hier untersuchten feinkristallinen Kaolinen nur in geringem Maße geschieht. Es konnte deshalb versucht werden, den Gesamtgehalt an Titan in Relation zu den Remissionseigenschaften zu setzen.

Im Gegensatz dazu war aus der Literatur zwar bekannt, daß Eisen in das Kaolinitgitter eingebaut werden kann, jedoch nicht, in welchem Maße dies normalerweise geschieht. Der Nachweis des Einbaus erfolgte erst in jüngster Zeit, die Anzahl der untersuchten Proben war zu gering, um über diese Frage Auskunft geben zu können. Die hier ausgeführten Untersuchungen, bei denen zwischen freiem und gebundenem Eisen auf chemischem Wege unterschieden wurde, zeigten eindeutig, daß stets der größte Teil des vorhandenen Eisens innerkristallin gebunden ist. Bei 36 untersuchten Proben wurden Gehalte an freiem Fe_2O_3 zwischen 0,01 und 0,24 % gefunden. Die meisten untersuchten Kaoline wiesen Gehalte an freiem Fe_2O_3 von weniger als 0,1 % auf. Ein annähernd konstanter Zusammenhang zwischen gebundenem und freiem Eisen konnte nicht beobachtet werden.

Überraschenderweise konnte - weitgehend unabhängig von allen anderen Eigenschaften - für zwei Gruppen von Kaolinen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an freiem Fe_2O_3 und den Remissionswerten Weißgrad und Helligkeit gefunden werden. Die beiden Gruppen unterscheiden sich durch den Titangehalt, die Grenze ergab sich bei etwa 0,5 % TiO_2 .

Im Einzelnen wurden folgende Schlüsse gezogen:

1. Zwischen dem Fe_2O_3 -Gehalt und den Remissionswerten besteht generell kein Zusammenhang.
2. Zwischen dem TiO_2 -Gehalt und den Remissionswerten besteht kein direkter Zusammenhang. Ein deutlicher Einfluß des TiO_2 -Gehaltes auf die Remissionswerte wird jedoch festgestellt.
3. Zwischen dem Gehalt an freiem Fe_2O_3 und dem Weißgrad besteht ein tendenzieller Zusammenhang. Dieser Zusammenhang ist bis auf wenige Ausnahmen linear jeweils für die Gruppe der Kaoline mit weniger als 0,5 % TiO_2 und die der Kaoline mit mehr als 0,5 % TiO_2 .
4. Innerhalb der Gruppe der Kaoline mit mehr als 0,5 % TiO_2 bewirken auch große Unterschiede im TiO_2 -Gehalt kein Abweichen von der linearen Abhängigkeit des Weißgrades und der Helligkeit vom Gehalt an freiem Fe_2O_3 .
5. Unterschiede in der Korngrößenverteilung und selbst größere Gehalte an Illit und Quarz wirken sich bei den untersuchten Proben auf den Zusammenhang zwischen freiem Fe_2O_3 und dem Weißgrad kaum aus.

Die Abhängigkeit der Helligkeit Y vom Gehalt an freiem Fe_2O_3 ist wesentlich empfindlicher auf solche Unterschiede.

Einzelne Kaoline lassen sich, wahrscheinlich auf Grund struktureller Verschiedenheiten, nicht in die Zusammenhänge einordnen.

Abschließend muß noch erwähnt werden, daß die hier festgestellten Zusammenhänge nicht mehr gültig sind, wenn Kaoline auf irgend eine Weise durch chemische Eingriffe in ihrem Remissionsverhalten verändert wurden, z.B. durch Bleichen, Nuancieren mit Farbstoffen oder Zusatz von optischen Aufhellern. Diese Möglichkeiten wurden eingehend untersucht (Abschnitt 4.).

Literaturverzeichnis

- 1 P. WIEDEN
Das Papier **19** (1965) 209 - 216
- 2 O. HUBER
Das Papier **21** (1967) 787 - 797
- 3 O. HUBER, J. WEIGL
Das Papier **26** (1972) 545 - 554
- 4 W. NOLL
Ber. DKG **19** (1938) 176
- 5 E. MAEGDEFRAU
Sprechsaal **74** (1941) Heft 39 - 42
- 6 U. HOFMANN, A. WEISS
Handbuch der Keramik IV B 1 e, Freiburg 1968
- 7 K. ENDELL, U. HOFMANN, D. WILM
Ber. DKG **14** (1933) 407 - 438
- 8 S. B. HENDRICKS
J. Geol. **50** (1942) 276 - 290
- 9 R. B. LANGSTON, J. A. PASK
Clays and Clay Minerals **16** (1969) 425 - 436
- 10 S. W. BAILEY, R. B. LANGSTON
Clays and Clay Minerals **17** (1970) 241 - 243
- 11 C. S. ROSS, P. F. KERR
US - Geol. Surv., Prof. Pap., **165 E** (1931) 151 - 176
- 12 J. W. GRUNER
Z. Krist. **83** (1932) 75
- 13 U. HOFMANN
Angew. Chemie **80** (1968) 736 - 747

- 14 K. ENDELL, U. HOFMANN, E. MAEGDEFRAU
Zement **24** (1935) 625
- 15 K. ENDELL, U. HOFMANN, E. MAEGDEFRAU
Angew. Chemie **49** (1936) 538
- 16 E. MAEGDEFRAU, U. HOFMANN
Z. Krist. (A) **98** (1937) 31
- 17 R. E. GRIM, R. H. BRAY, W. F. BRADLEY
Amer. Mineralogist **22** (1937) 813
- 18 C. E. WEAVER, L. D. POLLARD
The Chemistry of Clay Minerals, Amsterdam,
London, New York 1973
- 19 U. HOFMANN
Angew. Chemie **68** (1956) 53 - 61
- 20 U. HOFMANN, A. WALLNER, E. VON RAPPARD
Ber. DKG **49** (1972) 284 - 285
- 21 U. HOFMANN, E. FLUCK, P. KUHN
Angew. Chemie **79** (1967) 581
- 22 U. HOFMANN, E. VON RAPPARD
Ber. DKG **50** (1973) 1 - 3
- 23 A. WEISS, U. HOFMANN
Z. f. Naturforschung **6 b** (1951) 405 - 409
- 24 P. RAMDOHR, H. STRUNZ
Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie, Stuttgart 1967
- 25 K. J. RANGE, A. WEISS
Ber. DKG **46** (1969) 629 - 634
- 26 G. KEPPELER
Sprechsaal **58** (1925) 614 - 615

- 27 B. NEUMANN, S. KOBER
Sprechsaal **59** (1926) 607 - 609
- 28 R. RIEKE, J. PLEIN
Ber. DKG **21** (1940) 265 - 278
- 29 O. KRAUSE, H. TITZE
Ber. DKG **14** (1933) 493 - 507
- 30 K. JASMUND
Die silicatischen Tonminerale, Weinheim 1955
- 31 S. B. HENDRICKS
Amer. Mineralogist **24** (1939) 529 - 539
- 32 A. PETZOLD
TIZ - Zbl. **80** (1956) 399 - 401
- 33 D. A. HOLDRIDGE
International Clay Conference 1963, Band 2, 431
- 34 R. H. S. ROBERTSON, G. W. BRINDLEY,
R. C. MACKENZIE
Amer. Mineralogist **39** (1954) 118 - 138
- 35 J. BABUREK
Keram. Zeitschrift **23** (1971) 208 - 212
- 36 P. J. MALDEN, R. E. MEADS
Nature **215** (1967) 844 - 845
- 37 K. J. D. MACKENZIE
Clay Minerals **8** (1969) 151 - 160
- 38 A. W. FORDHAM
Clays and Clay Minerals **21** (1973) 175 - 184
- 39 A. W. ROGERS
Techniques of Autoradiography, Amsterdam 1967

- 40 S. W. KARICKHOFF, G. W. BAILEY
Clays and Clay Minerals **21** (1973) 59 - 70
- 41 N. H. GANGAS, A. SIMOPOULOS, A. KOSTIKAS,
N. J. YASSOGLOU, S. FILIPPAKIS
Clays and Clay Minerals **21** (1973) 151 - 160
- 42 D. L. DOLCATER, J. K. SYERS, M. L. JACKSON
Clays and Clay Minerals **18** (1970) 71 - 79
- 43 P. KUBELKA, F. MUNK
Z. techn. Physik **12** (1931) 593
- 44 G. KORTÜM, D. OELKRUG
Naturwiss. **53** (1966) 600 - 609
- 45 W. JAENICKE
Z. f. Elektrochemie **60** (1956) 163 - 174
- 46 J. W. BAYLEIGH
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **90** (1914) 219
- 47 G. KORTÜM, D. OELKRUG
Z. f. Naturforsch. **19 a** (1964) 28 - 37
- 48 Technical Association of Pulp and Paper Industrie (TAPPI)
Standard Procedure T 646 m-54
- 49 W. WINDLE, L.F. GATE
Tappi **51** (1968) 545 - 551
- 50 SCAN - P3:62
Brightness of Paper and Paperboard
Scandinavian Pulp, Paper and Board, Testing Committee
- 51 T. JOHNSON, V. LORAS, A. STENIUS, P. ALANDER
Allg. Papier-Rdsch. 1962, 754 - 755
- 52 G. HAMILTON, K. WEIXELBERGER
Das österr. Papier Heft 4 (1969)

- 53 Fachausschuß Füllstoffe, Leitung: O. HUBER
„Merkblatt zur Kennzeichnung von Füllstoffen“ in Vorbereitung
- 54 DIN 5033, Blatt 1- 8 und Beiblatt
April 1954
- 55 Grundlagen der Farbmessung
Druckschrift Nr. 05 - 669 - d der Firma Zeiss
- 56 DIN 53 163, Februar 1969
- 57 DIN 6164, Blatt 1, Mai 1962
- 58 DIN 53 145, April 1968
- 59 DIN 51 070, Blatt 1 - 9, Februar 1966
- 60 DIN 51 071, Mai 1957
- 61 DIN - Entwurf 51 082, 1971
- 62 W. SCHUHKNECHT, H. SCHINKEL
Z. analyt. Chemie **194** (1963) 161
- 63 DIN 53 589, Blatt 1, November 1972
- 64 E. B. SANDELL
Colorimetric Determinations of Traces of Metals, 3. Auflage
1959 S. 443 - 450, Procedure II
- 65 E. B. SANDELL
Colorimetric Determinations of Traces of Metals, 3. Aufl. 1959
S. 392 - 397
- 66 E. B. SANDELL
Colorimetric Determinations of Traces of Metals, 3. Aufl. 1959
S. 572 - 575
- 67 R. C. MACKENZIE
J. Soil Science **5** (1954) 167

- 68 H. G. DION
Soil Science **58** (1944) 411
- 69 K. ENDELL, P. VAGELER
Ber. DKG **13** (1932) 377 - 411
- 70 K. ENDELL, H. FENDIUS, U. HOFMANN
Ber. DKG **15** (1934) 595 - 625
- 71 U. HOFMANN, K. GIESE
Kolloid-Zeitschr. **87** (1939) 21 - 36
- 72 E. SCHARRER, U. HOFMANN
Ber. DKG **35** (1958) 278 - 285
- 73 W. CZERCH, K. FRÜHAUF, U. HOFMANN
Ber. DKG **37** (1960) 255 - 265
- 74 K. FRÜHAUF, W. BURCK, U. HOFMANN
Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere **180** (1962) 150 - 160
- 75 C. B. AMPHLETT
Endeavour **17** (1958) 149 - 155
- 76 W. HOFFMANN, U. HOFMANN
Nukleonik. **3** (1961) 195
- 77 A. WEISS, A. MEHLER, G. KOCH, U. HOFMANN
Z. f. anorgan. allgem. Chemie **284** (1956) 247 - 271
- 78 P. A. THIESSEN
Z. Elektrochemie **48** (1942) 675 - 681
- 79 W. PROX
Sedimentation und Filtration von Kaolinen, Dissertation,
Heidelberg 1969
- 80 U. HOFMANN
Handbuch der Keramik IV B 1 b, Freiburg 1973

- 81 E. SEGER, Ges. Schriften (1896) 37
G. BERDEL, Sprechsaal **36** (1903) 1371 und 1407
- 82 O. KALLAUNER, E. MATEJKA
Sprechsaal **47** (1914) 423
- 83 G. KEPPELER, H. GOTTHARDT
Sprechsaal **64** (1931) 863 und 971
- 84 U. HOFMANN, H. HAAKE
Ber. DKG **39** (1962) 41
- 85 U. HOFMANN, M. UNTUCHT
Ber. DKG **50** (1973) 333 - 338
- 86 U. HOFMANN, A. WEISS
Handbuch der Keramik III G, Freiburg 1967
- 87 U. HOFMANN
Actes du III^e Congrès Céramique International - Paris 1952
- 88 H. SALGE
Handbuch der Keramik III Q, Freiburg 1973
- 89 U. HOFMANN, H. P. BOEHM, W. GROMES
Z. anorgan. allgem. Chemie **308** (1961) 143
- 90 H. KLINGELE, J. WEIGL
Wbl. f. Papierfabr. **100** (1972) 355 - 362
- 91 H. KLINGELE, J. WEIGL
Wbl. f. Papierfabr. **101** (1973) 197 - 204
- 92 H. KLINGELE
Metall **26** (1972) 22 - 28
- 93 K. TOGEL
Optik **27** (1968) 119 - 124
- 94 O. HUBER
Wbl. f. Papierfabr. **98** (1970) 321 - 328

- 95 H. LEHMANN
Sprechsaal **65** (1932) 655 - 657, 673 - 674, 687 - 690
- 96 A. MIELDS, P. PIOTROWSKI
Ber. DKG **46** (1969) 115 - 119
- 97 H. H. KÄS, R. BRÜCKNER
Z. f. angew. Physik **29** (1970) 64 - 68
- 98 H. H. KÄS, R. BRÜCKNER
Ber. DKG **47** (1970) 358 - 363
- 99 H.-A. BÖWING, T. GAST
Chem.-Ing.-Techn. **43** (1971) 523 - 528
- 100 A. H. M. ANDREASEN
Ber. DKG **11** (1930) 249 - 262
- 101 DIN 51 033 Blatt 1, August 1962
- 102 S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc. **60** (1938) 309 - 319
- 103 W. H. L. MOLL
Kolloid-Z. **138** (1954) 114 - 122
- 104 H. P. BOEHM, W. GROMES
Angew. Chemie **71** (1959) 65 - 69
- 105 H. ROTH, R. HAUG
Deutsche Farben-Z. **13** (1959) 479 - 481
- 106 G. W. KALB, R. B. CURRY
Clays and Clay Minerals **17** (1969) 47 - 57
- 107 F. KINDERVATER
Deutsche Farben-Z. **13** (1959) 312 - 318
- 108 G. W. SEARS
Analytical Chem. **28** (1956) 1981 - 1983

- 109 A. MEFFERT, A. LANGENFELD
Z. analyt. Chemie **249** (1970) 231 - 233
- 110 R. JOHNE, D. SEVERIN
Chem.-Ing.-Techn. **37** (1965) 57 - 61
- 111 H. L. SCHLÄFER, G. GLIEMANN
Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Frankfurt am Main 1967
- 112 G. M. BANCROFT, R. G. BURNS
Int. Mineral.Assoc., 5 th Congr. Symp. I (1966)
- 113 G. M. BANCROFT, R. G. BURNS, A. G. MADDOCK
Amer. Mineralogist **52** (1967) 1009 - 1026
- 114 C. E. WEAVER, J. M. WAMPLER, T. E. PECUIL
Science **156** (1967) 504
- 115 E. RAUTENBERG, F. KREMKIN
Z. Pflanzenernährung **54** (1951) 240, siehe auch (6)
- 116 US-Pat. 3.097.801
Anmelder: Minerals + Chemicals Philipp Corp., Erfinder: J. B. DUKE
- 117 US-Pat. 2.990.958
Anmelder: Minerals + Chemicals Philipp Corp.
Erfinder: E. W. GREENE, J. B. DUKE
- 118 US-Pat. 3.439.802
Anmelder: Engelhard Minerals and Chemicals Corp.
Erfinder: M. B. MALLARY
- 119 US-Pat. 3.450.257
Anmelder: English Clays Lovering Pochin & Comp. Ltd.
Erfinder: E. K. CUNDY
- 120 R. N. MAYNARD, N. MILLMAN, J. IANNICELLI
Clays and Clay Minerals **17** (1969) 59 - 62

- 121 US-Pat. 3.371.988
Anmelder: J. M. Huber Corp., Erfinder: R. N. MAYNARD,
B. R. SKIPPER, N. MILLMAN
- 122 GB-Pat. 1.077.242
Anmelder: English Clays Lovering Pochin & Comp. Ltd.
Erfinder: P. J. MALDEN, W. WINDLE
- 123 BRD-Pat. 1.109.078
Anmelder: Gebr. Dorfner oHG, Hirschau
- 124 A. WEISS, E. THIELEPAPE
International Clay Conference 1963, Band 2, 427
- 125 BRD-Pat. 1.197.854
Anmelder: Erbslöh & Co., Geisenheim
- 126 US-Pat. 3.301.695
Anmelder: Minerals and Chemicals Philipp Corp.
Erfinder: V. MERCADE
- 127 US-Pat. 3.442.677
Anmelder: J. M. Huber Corp.
Erfinder: J. W. BALENTINE, J. IANNICELLI, J. B. WHITELEY
- 128 L. F. GATE
Streicherei-Information 13, Firmenschrift der China Clay
Handelsgesellschaft, Bassermann & Grolmann GmbH & Co.
- 129 Paper Coating Pigments
TAPPI — Monograph Series No. 30, New York 1966
- 130 „Laboratory Evaluation of five Coating Clays“
Clay 1 - 62, Firmenschrift der J.M. Huber Corp., New York
- 131 W. WINDLE, L. F. GATE
Das Papier **23** (1969) 794 - 800
- 132 ULLMANN's Enzyklopädie der technischen Chemie
Ergänzungsband: Neue Verfahren, Neue Produkte,
Wirtschaftl. Entwickl., München 1970

- 133 A. BERGER, H. UNTERBIRKER
Das Papier **13** (1959) 5 - 12
- 134 A. BERGER
Zeiss-Informationen Heft 75 / S
- 135 G. W. BRINDLEY, K. ROBINSON
Trans. Farad. Soc. **42 B**, 198 - 205
- 136 G. W. BRINDLEY
„Kaolin, Serpentine, and kindred Minerals“, S. 51 - 131
In: G. BROWN, The X-Ray Identification and Crystal Structures
of Clay Minerals, 2 nd Ed., London
- 137 F.-J. ECKHARDT
International Clay Conference 1963, Band 2, 137
- 138 F.-J. ECKHARDT, H. R. VON GÄRTNER
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. Bd. **3** (1962) 623 - 640
- 139 G. STADLER
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. Bd. **18** (1971) 79 - 100
- 140 K. BURGER, F.-J. ECKHARDT, G. STADLER
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. Bd. **3** (1962) 525 - 540
- 141 H. H. MURRAY, S. C. LYONS
Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council, Publ. 456 (1956) 31 - 40
- 142 W. M. BUNDY, W. D. JOHNS, H. H. MURRAY
Tappi **48** (1965) 688 - 696
- 143 H. H. MURRAY, S. C. LYONS
Clays and Clay Minerals, 8 th Conf., New York 1960, S. 11 - 17
- 144 O. HUBER, A. PENZKOFER
Das Papier (1965) 847 - 856
- 145 O. HUBER, J. WEIGL
Das Papier **23** (1969) 663 - 672
- 146 O. HUBER, J. WEIGL
Wbl. f. Papierfabr. **99** (1971) 16 - 20

Lebenslauf

Christian Hermann Karl Möbius, geboren am 15. Juli 1943 in Berlin, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Fritz Möbius und seiner Ehefrau Eva, geborene Hennies.

Grundschule in Berlin von 1949 bis 1955;

anschließend Lessing-Schule, neusprachliches und mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium in Berlin bis Oktober 1956; wegen Umzugs der Eltern Fortsetzung der Schulbildung in der Oberrealschule in Augsburg, später Holbein-Gymnasium genannt; Abitur 1962.

Wintersemester 1962/63 bis Wintersemester 1964/65 Studium der Chemie an der Universität München; Diplom-Vorexamen Februar 1965.

Sommersemester 1965 bis Sommersemester 1966 Fortsetzung des Chemiestudiums an der Universität Würzburg, Wintersemester 1966/67 bis Wintersemester 1967/68 an der Universität Frankfurt am Main. Diplom-Examen in Chemie am 25. März 1968 in Frankfurt am Main im Arbeitskreis von Professor Dr. H. L. Schläfer abgeschlossen. Anschließend wissenschaftliche Tätigkeit in dem gleichen Arbeitskreis.

Februar 1969 Eintritt in die Firma Erbslöh & Co., Geisenheimer Kaolinwerke in Geisenheim.

Im gleichen Jahr Festlegung des Dissertationsthemas auf Anregung von Herrn Professor Dr. U. Hofmann.

August 1970 Übernahme der Gesamtleitung der Laboratorien der Firma Erbslöh & Co., Januar 1972 Handlungsvollmacht der Firma. Durchführung der experimentellen Arbeiten zur Dissertation zunächst unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. U. Hofmann, später in zunehmendem Kontakt mit Herrn Professor Dr. A. Weiß. Weiterführendes Studium zur Vorbereitung auf die Promotion Wintersemester 1973/74 und Sommersemester 1974 an der Universität Heidelberg, Wintersemester 1974/75 und Sommersemester 1975 an der Universität München.

